JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 85.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1912.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des fünfundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. Dezember 1911.)

Seite

P. Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

113. Theodor Curtius: Über die Reduktion der aromatischen Aldazine 37

E. Erdmann: Autoxydation von Trichloräthylen 78

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCVIII. v. Ismailsky: Neue Synthese von Benzalchinaldin 90

Jahresbericht der internat. Atomgewichtskommission 1912 . 92

Drittes, viertes und fünftes Heft.

(6. Februar 1912.)

Hans von Liebig: Über Resorcinbenzein und Fluorescein 97

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

114. Thedor Curtius: Über die Reduktion der aromatischen Aldazine. (1. Fortsetzung.)
2,4-Dimethylbenzylhydrazin (nach Versuchen von Herrn Fritz Mayer) 137

251886

Seite

Reduktion von p-Isopropylbenzaldazin (nach Versuchen von Herrn Reinold Korte) 160
Reduktion des m-Chlorbenzaldazin (nach Versuchen von Herrn Hermann Wewer) 175

C. Willgerodt und Max Klinger: Über Jodthioäther, Jodsulfone, Jodsulfonsäureester und ihre Derivate mit mehrwertigem Jod 189

C. Willgerodt und Max Plocksties: Über Jodsulfone und ihre Derivate mit mehrwertigem Jod 198

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Th. Zincke und G. Weisspfenning: Über 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid und über 1,3,6,4-Dinitroamidopyridiniumchlorid 207

II. Th. Zincke und G. Weisspfenning: Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenylpyridinium- und -dipyridiniumchlorid 211

III. Th. Zincke: Über Trinitrophenylpyridiniumchlorid . 217

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

E. Bödtker: Über die Oxydationsprodukte der Sebacinsäure 221

S. Zeisel: Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz . 226

O. A. Oesterle: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremonomethyläther 230

R. Luther und L. Leubner: Bemerkungen über die Farbe alkalischer Hydrochinonlösungen und deren Oxydationsprodukte 233

Maximilian P. Schmidt: Über die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogene 235

Sechstes und siebentes Heft.

(26. Februar 1912.)

Hans von Liebig: Über Resorcinbenzein und Fluorescein. (Schluß.) 241

R. W. van Eldik Thieme: Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin 284

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren 308

Seite

R. Luther und A. Leubner: Über die Dissoziation von Chinhydron in wäßriger Lösung 314

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XI. A. Gutbier und W. Grunewald: Über Hexabromseleneate 321

H. Staudinger: Bemerkung zu der Arbeit von E. Erdmann: „Über die Autoxydation von Trichloräthylen“ . . . 330

Ernst Mohr: Über die reversible Umlagerung mancher Carbonsäuren in Ketonhydrate 334

Achtes Heft.

(30. März 1912.)

O. Hinsberg: Über die Sulfoxyd- und Sulfongruppe . 337

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCIX. W. König und G. A. Becker: Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären aromatischen Aminen 353

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

115. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen . 386

Eilhard Wiedemann: Zur Geschichte der Alchemie . . 391

Neuntes und zehntes Heft.

(20. April 1912.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

116. Theodor Curtius: Über die Reduktion der aromatischen Aldazine. (Zweite Fortsetzung und Schluß.)

Reduktion von o- und m-Oxybenzaldazin in alkalischer Lösung (nach Versuchen von Herrn Gustav Küppers 393

Reduktion von Äthern der Oxybenzaldazine . . 403

Äther des o-Oxybenzaldazins und ihre Reduktion in saurer Lösung (nach Versuchen von Herrn Rudolf Glaser) 406

Seite

Reduktion des o-Methoxybenzaldazins in alkalischer Lösung (nach Versuchen von Herrn Georg Detoros) 412

Reduktion des m-Methoxybenzaldazins (nach Versuchen von Herrn Lep Francis Potter) . . 422

Reduktion des p-Methoxybenzaldazins (Anisaldazins) (nach Versuchen von Herrn Karl Traumann) 437

Reduktion von Piperonaldazin in alkalischer Lösung 455

Piperonaldazin und Piperonylpiperonalhydrazon (nach Versuchen von Herrn Leo Frank Guttmann) 457

Piperonylhydrazin und symm. Dipiperonylhydrazin (nach Versuchen von Hrn. Joseph Schmittmann) 470

Anhang 480

E. Deussen: Über eine Methode zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion 484

Elftes und zwölftes Heft.

(20. Mai 1912.)

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

IX. B. Rassow und Otto Reuter: Über die Kondensation von Alkyl-o-toluidinen mit Phosgen . . . 489

X. B. Rassow und Otto Reuter: Über einige Homologe des Auramins und des Krystallvioletts . . 497

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

C. W. König: Über Chinolin-Indolfarbstoffe 514

John Köhler: Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens und der Bildungsweise der Harzsäuren. II. (Hierzu eine Tafel) 523

John Köhler: Chemische Untersuchung des Fichtenharzes (von Picea excelsa Lk.). III 534

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

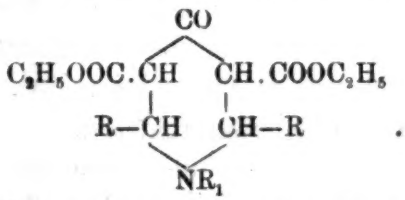
F. Mauthner: Über neue synthetische Glucoside . . 564

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen;[1])

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden vermittels Ammoniakderivaten ist schon längst von Knoevenagel studiert worden und hat zu Verbindungen des 1,5-Diketontypus[2]) geführt. Wir veränderten nun die Mengen der reagierenden Substanzen, und zwar nahmen wir auf 1 Mol. Acetondicarbonsäureester nicht $^1/_2$ Mol. Aldehyd, wie Knoevenagel, sondern 2 Mol. und eine größere Menge Ammoniakderivat; die Reaktion nahm eine andere Richtung und gab uns Verbindungen des γ-Piperidontypus:



In vorliegender Abhandlung sollen diejenigen Piperidonderivate beschrieben werden, welche bei Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd, Ammoniak, Methylamin und Äthylamin erhalten wurden. Furfurol und Zimtaldehyd gaben bei denselben Bedingungen 1,5-Diketonverbindungen; der stickstoffhaltige Teil der Reaktion stellt ein dickes Öl vor und ist nicht untersucht worden. Interessant ist der Umstand, daß in einigen Fällen, je nach dem Charakter des

[1]) Vorläufige Mitteilungen: Ber. **39**, 1358; **40**, 2882; **41**, 1692; **42**, 2020; **42**, 3683 und **43**, 203.

[2]) Ann. Chem. **288**, 347.

Mediums, in welchem die Kondensation vor sich geht, die Reaktion sowohl auf die Bildung von Piperidonderivaten, wie auch von 1,5-Diketonen gerichtet werden kann. So gibt die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Äthylamin in Benzollösung ein Piperidonderivat vom Smp. 137°—140°, in alkoholischer Lösung jedoch hauptsächlich eine 1,5-Diketonverbindung vom Smp. 123°.

Das Vorhandensein von 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Moleküle substituierter Piperidone ermöglicht Stereoisomerieerscheinungen, und in einigen Fällen war eine solche von uns tatsächlich konstatiert worden. Für die Ester der N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäure und N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäure wurden zwei Isomere (Smp. 86° und 138°; 92° und 140°) mit bewiesen stereochemischem Charakter gefunden.

Die Piperidonverbindungen geben bei Einwirkung von HNO_2 beständige salpetrigsaure Salze. Die Seltenheit solcher Salze war die Ursache, daß letztere anfangs als Nitrosamine angesprochen und beschrieben wurden. Zu Gunsten dessen, daß diese Substanzen Salze vorstellen und nicht Nitrosamine, spricht die Tatsache, daß sie bei Einwirkung von schwacher, kalter NH_3-Lösung leicht in die Ausgangsverbindungen übergeführt werden können. Der salzartige Charakter der Substanzen wird endgültig dadurch bewiesen, daß ebensolche Verbindungen sich auch aus tertiären Piperidonen mit der Gruppe NR bilden, für welche Nitrosaminderivate unmöglich sind.

Alle hier beschriebenen Piperidonbasen geben mit Säuren Salze, welche in Wasser und Benzol schwer löslich sind. Bereitet man eine alkoholische Lösung der Base und fügt in merkbarer Menge Mineralsäure (doch nicht HNO_3) hinzu, so können zur saueren Flüssigkeit bedeutende Mengen von Wasser hinzugegossen werden, ohne daß ein Ausfällen des Salzes zu befürchten wäre. Unter dem Einflusse von Säuren verändern die in Wasser unlöslichen Salze ihre Eigenschaften und werden wasserlöslich. Aus der so erhaltenen wäßrigen Lösung fällt NH_3 die Ausgangsbasen, $PtCl_4$ gibt Chlorplatinate; besonders charakteristisch ist die Wirkung von HNO_3 und HNO_2. In der Mehrzahl der Fälle sind diese Säuren nicht imstande, die in Wasser unlöslichen Salze in die lösliche

Form überzuführen, und wenn man diese Säuren zu einer saueren wäßrigen Lösung der Salze hinzufügt, so scheiden sich Niederschläge von salpetrigsaurem, bzw. salpetersaurem Salz aus. Das soeben erwähnte Verhalten äußert sich nicht in gleichem Maße bei allen erforschten Piperidonbasen. Die Salze der einen Basen gehen leicht in die lösliche Form über, die Salze der anderen dagegen schwerer.

Ferner läßt sich ein Unterschied beobachten in ihrem Verhalten gegen HNO_3 und HNO_2. Viele von den Piperidonverbindungen werden durch diese Säuren leicht aus der wäßrigen Lösung gefällt, andere jedoch überhaupt nicht.

Wie ist nun diese Umwandlung der in Wasser unlöslichen Salze in die lösliche Form zu verstehen?

Der erste Gedanke wäre, daß die Unlöslichkeit der Salze durch Hydrolyse erklärt werden könne. Diese Hydrolyse wird durch die hinzugefügte Säure gehemmt und infolge dessen gehen die Salze unter dem Einflusse von Säuren in wäßrige Lösung über. Diese Auslegung hält jedoch keiner Kritik Stand, da sie keine Erklärung gibt für den scharfen Unterschied im Verhalten der, in Bezug auf Stärke, einander so nahe stehenden Säuren, wie der Salz- und Salpetersäure. Diese Erklärungsweise — mit Hilfe der Hydrolyse — beleuchtet auch nicht die anderen Eigentümlichkeiten der beobachteten Erscheinung, und zwar die Tatsache, daß man zur saueren Lösung der Salze in einigen Fällen unbegrenzte Wassermengen hinzutun kann, ohne ein Ausfallen des Salzes befürchten zu müssen. Eine derartige, schwache wäßrige Lösung kann aufbewahrt werden und bloß am anderen oder dritten Tage ist die Ausscheidung eines krystallinischen Salzniederschlages zu beobachten.

Wir sind der Meinung, daß der Übergang des unlöslichen Salzes in ein lösliches durch Addition von Säuren erklärt wird — aus dem normalen Salze wird eine besondere Verbindung erhalten, in welcher auf 1 Mol. der einatomigen Base mehrere Moleküle Säure kommen. Ein Überschuß der hinzutretenden Säure wird möglicherweise durch Sauerstoffatome fixiert — wir haben Oxoniumsalze vor uns, oder aber wir haben es mit besonderen Verbindungen von Salzen und Säuren zu tun — mit übersauren Salzen. Eine gewisse Bestätigung

der Annahme, daß die Piperidonbase einige Moleküle Säure zurückhalte, dürfte aus folgender Tatsache hervorgehen.

Bei vielen Analysen ergab die Bestimmung des Pt in den aus sauerer, wäßriger Lösung vermittels $PtCl_4$ gefällten Chlorplatinaten ein der normalen Zusammensetzung

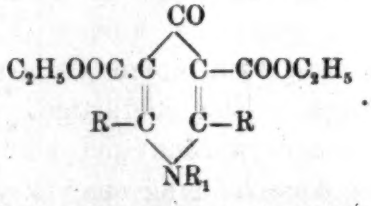
entsprechendes Resultat. In einem Falle jedoch wurde bei der Analyse des Chlorplatinates — welches auf soeben erwähnte Weise aus N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpiperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester vom Smp. 137°—140° erhalten war — für Platin ein Wert gefunden, der mehr als 2 mal größer war, als wie der theoretischen Berechnung entsprach.

0,2871 g gaben beim Glühen 0,0943 g Pt.

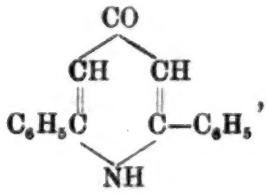
	Ber. für $(C_{23}H_{29}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	15,4	32,8 %.

Ich muß hinzufügen, daß meine Versuche, zum zweiten Male ein solches unnormales Chlorplatinat zwecks näherer Untersuchung zu erhalten, erfolglos blieben.

Wenn man auf die Piperidonverbindungen Chromsäureanhydrid einwirken läßt, so findet unter Abspaltung von 4 H der Übergang in die γ-Pyridonreihe statt:

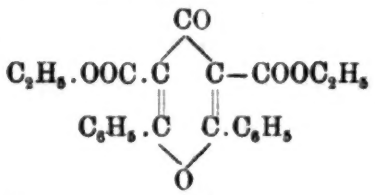


Die Oxydationsreaktion, sowie die bei derselben erhaltenen Verbindungen beanspruchen einiges Interesse; mit Hilfe dieser Verbindungen gelang es, die Richtigkeit der von uns angenommenen Piperidonformeln für die Anfangsprodukte der Kondensation zu bestätigen. Die bei der Oxydationsreaktion erhaltenen Äther sind, im Gegensatz zu den Piperidonäthern, beständig und lassen sich leicht in die entsprechenden Säuren verseifen; die Säuren spalten beim Schmelzen CO_2 ab und gehen dabei in die $\alpha\alpha'$-substituierten γ-Pyridone über. Eines von diesen Pyridonen, das $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon:



gab bei der Destillation mit Zinkstaub das bekannte $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin, was die Richtigkeit der von uns vorgeschlagenen cyclischen Formeln bewies.

Diese Begründung der Strukturformeln vermittels pyrochemischer Umwandlung in Diphenylpyridin kann noch vervollständigt werden durch näheres Studium der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion. Bereitet man nach v. Pechmann[1]) den Diphenylpyrondicarbonsäureester:



vom Smp. 140,5°, löst denselben in alkoholischer NH_3-Lösung, so beginnt nach einigen Tagen die Ausscheidung von Krystallen, welche schon bei 195° schmelzen.

0,127 g gaben 4,3 ccm N bei 18° und 763 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_5N$:	Gefunden:
N	3,6	3,9 %.

Offenbar wurde hier ein Atom O durch NH ersetzt. Denselben Schmelzpunkt, wie auch die gleiche Löslichkeit besitzt, wie weiter unten gezeigt werden soll, der Ester, welcher von Petrow durch Oxydation des $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureesters erhalten war. — Zur endgültigen Feststellung der Identität des Äthers, welcher mit Hilfe von NH_3 aus dem v. Pechmannschen Pyronderivat erhalten war, wurde derselbe mit KOH verseift — es resultierte die von Petrow erhaltene Säure vom Smp. 258°, unter Zersetzung. — Es ist dieses eine weitere Bestätigung der von uns für die Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen angenommenen Strukturformeln.

---

[1]) Ann. Chem. 261. 189.

Ch. Mayer, welcher gleichfalls diese Reaktion[1]) studiert hat, führt nicht die geringsten Argumente an zu Gunsten der für die Kondensationsprodukte angenommenen cyclischen Formeln; er spricht sich sogar noch in dem Sinne aus, daß die Eigenschaften der Verbindungen gleich gut erklärt werden können, wie durch die cyclische, so auch durch die isomere Formel mit offener Kette. — Die γ-Pyridonderivate besitzen alkalische Eigenschaften, diejenigen jedoch von ihnen, in deren Molekül beim Stickstoff ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist, schwach saure Eigenschaften. Wir haben mehrere Kaliumderivate dieser Verbindungen erhalten. Für die γ-Pyridone waren solche Verbindungen bisher noch nicht erhalten worden. Conrad und Guthzeit[2]), welche eines der γ-Pyridonderivate, den Lutidondicarbonsäureester, erforscht haben, waren die sauren Eigenschaften der Substanz entgangen; diese Lücke ist nun, wie vor kurzem mitgeteilt wurde, in unserem Laboratorium durch die Arbeit von Th. Sabanejew[3]) ausgefüllt worden.

Durch Überführen der Piperidone in Pyridone gelang es uns, den Charakter der früher erwähnten Isomeren klarzustellen. Wir haben bewiesen, daß die Isomerie stereochemischen Charakters ist. Diese Isomere gehen bei Einwirkung eines Oxydationsmittels, unter Abspaltung von 4 H, in ein und dieselben Pyridonverbindungen über: die Isomere vom Smp. 86° und 138° geben eine Pyridonverbindung mit dem Smp. 244°, die Isomere vom Smp. 92° und 140° ein Produkt mit dem Smp. 189° bis 190°. Verschwinden bei Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen die asymmetrischen Atome des Piperidonmoleküles, so verschwindet auch die Isomerie.

Der Übergang der Piperidon- in Pyridonverbindungen beansprucht auch noch von folgendem Standpunkte aus Interesse. Bei den Piperidonverbindungen von analoger Struktur, doch ohne Substitution in der Orthostellung zum Carbonyl, war die Oxydationsreaktion schon in Anwendung gebracht worden. Wir meinen hier die Oxydation des Triacetonamins und des Tropinons. Nach der allgemeinen Regel für Oxydation der

---

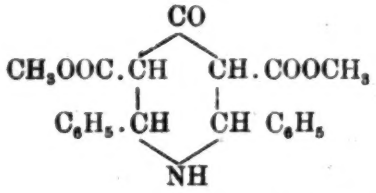
[1]) Bull. (3) **33**, 498. [2]) Ber. **20**, 155.
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **41**, 789.

Ketone geht eine Spaltung des Ringes beim Carbonyl und die Bildung entsprechender zweibasischer Säuren vor sich. In unserem Falle jedoch von Piperidonverbindungen mit Substitution an den Orthostellen zur Carbonylgruppe bleibt das Carbonyl unverändert; der Oxydationsprozeß äußert sich in Abspaltung von 4 H vom Piperidonringe, wobei letzterer in den Pyridonring übergeht.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Ammoniak.

(Gemeinsam mit **N. Zonew, W. Petrow** und **Joh. Schöttle.**)

$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäuremethylester,



Ein Gemisch von 2 Mol. Benzaldehyd mit einem Mol. Acetondicarbonsäuremethylester wurde, unter Abkühlung durch Eis, mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle wurden am anderen Tage einigemal aus Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol mit Chloroform umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 144°—148°; mit $FeCl_3$ geben sie eine intensiv rote Färbung. In Lösungsmitteln verhalten sich dieselben folgendermaßen: in Chloroform und Benzol lösen sie sich leicht, desgleichen auch in heißem Alkohol, schwer dagegen in kaltem Alkohol; in Wasser sind sie unlöslich, in konz. H_2SO_4 lösen sie sich ziemlich leicht.

0,212 g gaben 0,533 CO_2 und 0,117 g H_2O.
0,1788 g gaben 6,2 ccm N bei 16° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}O_5N$:	Gefunden:
C	68,7	68,6 %
H	5,7	6,1 „
N	3,8	4,1 „ .

Das salpetrigsaure Salz wird leicht erhalten durch Einwirkung von HNO_2 auf die alkoholische Lösung des Äthers; es scheiden sich sofort Krystalle aus, welche nach Reinigung

durch Krystallisation bei 148°—149° schmelzen. In kaltem Alkohol lösen sie sich schlecht, besser aber in heißem Alkohol; mit $FeCl_3$ geben sie Rotfärbung und bei Einwirkung von kalter wäßriger NH_3-Lösung werden sie in den Ausgangsäther übergeführt.

0,1152 g gaben 7,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}O_7N_2$:	Gefunden:
N	6,7	7,2%.

Das salpetrigsaure Salz gibt die Liebermannsche Reaktion. Sättigung einer Lösung des Äthers in Benzol mit Chlorwasserstoff ruft sofort einen Niederschlag des chlorwasserstoffsauren Salzes hervor. Die Reaktion wird in der Kälte ausgeführt; die Ausbeute beträgt ungefähr 80%. Das Salz wurde abfiltriert und auf einer porösen Platte abgepreßt.

Titrierung mit Alkali ergab folgendes:

Auf 0,103 g des Salzes wurden 2,7 ccm 0,099-norm. $Ba(OH)_2$ verbraucht.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5NCl$:	Gefunden:
HCl	9,1	9,3%.

$\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureäthylester.

Dieser Äther ist in unserem Laboratorium mehrfach dargestellt worden, und da die Kondensation nicht immer gleich gut gelingt, so halten wir es für angebracht, folgende Darstellungsdetails wiederzugeben. Zur Kondensation nimmt man 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd und sättigt das Gemisch bei sorgfältiger Abkühlung allmählich mit Ammoniakgas; die Sättigung von 12 g des Gemisches dauert ungefähr 50 Minuten. Nach 6 Stunden kann man zur Krystallisation des Verdichtungsproduktes schreiten. Bei Beobachtung dieser Bedingungen erreicht die Ausbeute 75% der theoretisch zu erwartenden Menge. — Der Schmelzpunkt des erhaltenen Piperidonäthers liegt bei 116°—119°. Der Äther löst sich leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol; mit $FeCl_3$ gibt er Rotfärbung.

0,21 g gaben 0,535 g CO_2 und 0,116 g H_2O.
0,2 g gaben 6,6 ccm N bei 15° und 760 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N$:	Gef.:
C	69,7	69,5 %
H	6,0	6,1 „
N	3,5	3,7 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung:
Gewicht der Substanz: 0,32 g
Gewicht des Benzols: 22 g.
Erniedrigung der Erstarrungstemperatur: 0,2°.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N$:	Gef.:
M	395	385.

Bei Einwirkung von HNO_2 auf eine alkoholische Lösung des Äthers erhält man das krystallinische salpetrigsaure Salz. In Alkohol löst es sich ziemlich schwer; Smp. 147°—150°; mit $FeCl_3$ gibt es Rotfärbung. Die Liebermannsche Reaktion gab ein positives Resultat. Durch Einwirkung von kalter, wäßriger NH_3-Lösung wird das Salz in den Ausgangsäther übergeführt.

0,1766 g gaben 10,4 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N.HNO_2$:	Gef.:
N	6,4	6,9 %.

Versuche, von dem Salze — zwecks Darstellung des entsprechenden Nitrosamins — Wasser abzuspalten, blieben vorläufig erfolglos. Beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure im Laufe von ungefähr einer Stunde und nach Krystallisation des erhaltenen Produktes aus Alkohol wurden Krystalle mit dem Smp. 165°—171° erhalten.

0,154 g gaben 45,2 ccm N bei 16° und 770 mm.

Gef.: N 34,7 %.

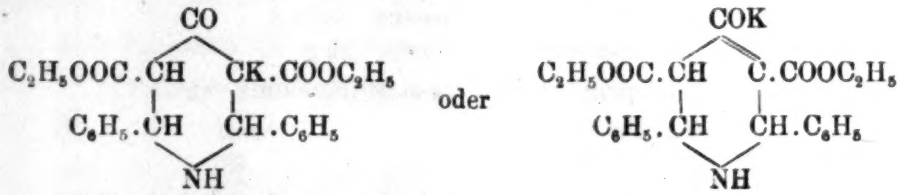
Die Ausbeute dieses Produktes ist derart gering, daß wir die nähere Bestimmung des Charakters der Substanz aufschieben, bis uns eine größere Menge des Materiales zur Verfügung stehen wird. — Sättigt man eine Lösung des Äthers in Benzol mit trockenem Chlorwasserstoff, so erhält man einen Niederschlag des chlorwasserstoffsauren Salzes.

Die Titrierung des abgewaschenen Salzes ergab folgendes: Auf 0,198 g des Salzes wurden 4,6 ccm 0,099-norm. $Ba(OH)_2$ verbraucht.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N.HCl$:	Gef.:
HCl	8,3	8,1 %.

Das Kaliumsalz des beschriebenen Methyl-, wie auch Äthylesters erhält man durch Einwirkung von wäßrigem oder alko-

holischem KOH. Am bequemsten läßt das Salz sich darstellen, indem man zu der kalten alkoholischen Lösung des Esters alkoholische KOH-Lösung hinzugießt; nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag des Salzes:



Nachdem der Niederschlag mit einer geringen Menge von Alkohol ausgewaschen war, wurde er abgepreßt und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,2116 g gaben 0,0433 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_5NK$:	Gef.:
K	9,0	9,2 %.

Kocht man das Kaliumsalz mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag des Ausgangsäthers vom Smp. 116°—119°. Hieraus kann man schließen, daß das erhaltene Kaliumsalz das Salz des Äthers und nicht des Verseifungsproduktes, d. h. einer Säure ist.

Die beschriebenen Piperidonbasen geben mit Säuren Salze, die unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol und Benzol sind. Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base Mineralsäure — HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 und andere, doch nicht HNO_3 — hinzufügt, so können zur sauren Flüssigkeit bedeutende, in einigen Fällen sogar unbegrenzt große Mengen von Wasser hinzugetan werden, ohne daß eine Ausfällung des Salzes zu befürchten wäre. Besonders leicht kann das am Diphenylpiperidondicarbonsäuremethylester beobachtet werden. Unter dem Einflusse von Säuren gehen die in Wasser unlöslöslichen Salze in wäßrige Lösung über, aus welcher NH_3 die unveränderten Basen, $PtCl_4$ jedoch die entsprechenden Chlorplatinate ausfällt. Auf diese Weise war aus dem Methylester ein in Wasser schwer lösliches, krystallinisches, orange gefärbtes Chlorplatinat erhalten worden.

0,73 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,13 g Pt.

	Ber. für $(C_{21}H_{21}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	17,4	17,8 %.

Das aus dem Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester erhaltene, in Wasser unlösliche Chlorplatinat war ein wenig verunreinigt durch Beimengung des freien Äthers.

0,196 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,03 g Pt.

	Ber. für $(C_{23}H_{25}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	16,5	15,3 %.

Sehr charakteristisch ist die Einwirkung von HNO_2 und HNO_3. Fügt man diese Säuren zur wäßrigen Lösung der Salze, so erhält man Niederschläge des salpetrigsauren bzw. salpetersauren Salzes. Auf diese Weise nun wurden die schon früher beschriebenen und nach einer anderen Methode erhaltenen Nitrite dargestellt. Die Darstellung des salpetersauren Salzes des Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylesters ging auf folgende Weise vor sich. Der Äther wurde in einer geringen Menge Alkohol gelöst, zur Lösung wurden zunächst einige Tropfen Salzsäure und dann Wasser hinzugefügt. Nach Zusatz von Salpetersäure zur klaren Lösung begann die Krystallisation des Nitrates. Die aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle hatten den Smp. 154°—157°.

0,24 g gaben 13,1 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N.HNO_3$:	Gef.:
N	6,1	6,2 %.

$\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester.

In dem Bestreben, Tatsachen ausfindig zu machen, welche die Struktur der Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters klarlegen könnten, wandten wir uns auch der Oxydationsreaktion zu. Der Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester wurde in heißer wasserfreier Essigsäure gelöst und zu dieser Lösung in kleinen Mengen eine heiße Lösung von CrO_3 in Essigsäure hinzugefügt; man nimmt am besten gleiche Gewichtsmengen des Esters, wie auch CrO_3, und läßt kleinere Mengen in Reaktion treten. Nach 20minutigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung abgekühlt und darauf mit Wasser gefällt. Die auf diese Weise in guter Ausbeute gewonnene Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und hatte den Smp. 195°.

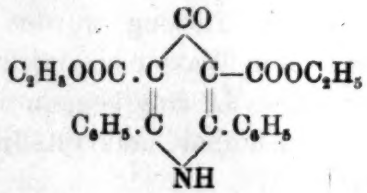
Das farblose, krystallinische Oxydationsprodukt ist in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, leicht löslich in heißem

Alkohol. Im Gegensatz zu dem Ausgangsäther gibt es mit $FeCl_3$ keine Färbung, was auf die Abwesenheit von Wasserstoff bei dem der CO-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom hinweist.

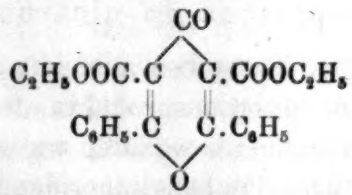
0,162 g gaben 0,42 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
0,1 g gab 3,4 ccm N bei 22° und 762 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_5N$:	Gef.:
C	70,5	70,7 %
H	5,4	5,5 „
N	3,6	3,8 „ .

Somit äußerte sich die Oxydation in Abspaltung von vier Wasserstoffatomen vom Piperidonmolekül und unserer Substanz muß die Formel des $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureesters gegeben werden:



Diese Struktur wird, wie zu Anfang dieser Abhandlung beschrieben wurde, bestätigt durch das Erhalten einer identischen Substanz bei Einwirkung von NH_3 auf das v. Pechmannsche Pyronderivat



Der Diphenylpyridondicarbonsäureester besitzt schwach saure Eigenschaften, weshalb er sich leicht in schwachem (3prozent.) KOH löst. Es wurde festgestellt, daß der Äther, nach einigem Stehen in alkalischer Lösung und darauf erfolgender Fällung durch Säure, statt bei 195° bei 145°–150° schmilzt. Dieser Umstand bringt auf den Gedanken, daß wir es mit der isomeren Enolform zu tun haben. Es gelang jedoch nicht, das vorausgesetzte Isomere in reinem Zustande zu isolieren, da bei der Krystallisation der Schmelzpunkt sich allmählich dem Schmelzpunkte des Ausgangsesters näherte.

Fügt man zu der wäßrigen, alkalischen Lösung des Esters

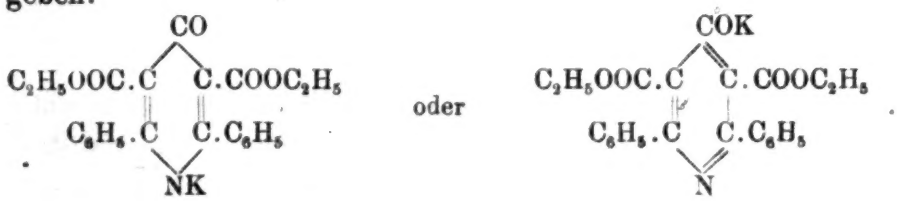
eine konzentrierte Lösung von KOH hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher nach Reinigung durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin bei ungefähr 300° schmilzt.

Din Analyse zeigt uns, daß wir es mit dem Kaliumderivat des Pyridonäthers zu tun haben.

0,0802 g gaben 0,0163 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_5NK$:	Gef.:
K	9,1	9,1 %.

Der Verbindung kann man eine der folgenden Formeln geben:



Löst man das Kaliumsalz in Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, und säuert die Lösung an, so wird der Ausgangsäther vom Smp. 195° ausgefällt.

Der beschriebene Pyridoncarbonsäureester verträgt, im Gegensatz zu dem unbeständigen Piperidonäther, gut das Kochen mit alkoholischem KOH und geht in Säuren mit demselben Kohlenstoffskelett über. — Bei andauerndem Kochen mit schwacher, alkoholischer Alkalilösung, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und Ansäuern des Rückstandes erhält man eine vorläufig noch nicht näher untersuchte, in Wasser schwer lösliche Säure. Nach der Krystallisation aus Alkohol schmilzt sie unter Zersetzung bei 225°—227°.

0,154 g gaben 5,8 ccm N bei 22° und 768 mm, was 4,3% entspricht.

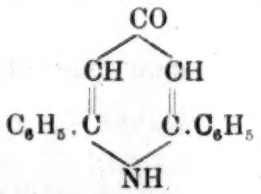
Kocht man den Äther mit konzentrierter, alkoholischer KOH-Lösung und bearbeitet denselben weiter, wie angeführt, so erhält man Diphenylpyridondicarbonsäure, welche unter Zersetzung bei 258° schmilzt. Die Säure ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich. Es empfiehlt sich, dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser zu krystallisieren. Man übergießt die Säure mit heißem Alkohol und fügt unter Erwärmen Wasser hinzu; die Säure löst sich und krystallisiert dann beim Erkalten schnell heraus; mit $FeCl_3$ gibt sie keine Färbung.

0,157 g gaben 6,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_5N$:	Gef.:
N	4,2	4,6 %.

Zur Titrierung von 0,1004 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure wurden 6,2 ccm $^1/_{10}$-n-KOH verbraucht; der Berechnung nach wären für die zweibasische Säure $C_{19}H_{13}O_5N$ 6 ccm erforderlich.

$\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon,



Diphenylpyridondicarbonsäure gibt beim Schmelzen unter Ausscheidung von CO_2 $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon. Die Substanz ist in Wasser unlöslich; sie löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, schwerer in Benzol, aus welch letzterem sie bequem krystallisiert werden kann. — Das Diphenylpyridon ist eine farblose krystallinische Substanz mit dem Smp. 178°—176°.

0,2069 g gaben 10 ccm N bei 15° und 758 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NO$:	Gef.:
N	5,7	5,7 %.

Eine Verbindung von derselben Struktur ist von Feist[1]) beschrieben worden, welcher seinem Produkte den Smp. 267° gibt. Die Feistsche Arbeit wird in unserem Laboratorium von Th. Sabanejew wiederholt; allem Anschein nach hat Feist sich in der Analyse geirrt, und die Verbindung hat eine andere Zusammensetzung.[2])

Diphenylpyridon löst sich leicht in schwacher wäßriger KOH-Lösung. Gießt man zu einer solchen Lösung konzentriertes wäßriges KOH, so erhält man einen Niederschlag des Kaliumsalzes; die Ausbeute dieses Salzes ist eine geringere als wie bei Darstellung des Kaliumsalzes des Diphenylpyridondicarbonsäurenesters. Das Kaliumsalz des Diphenylpyridons löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin; dasselbe umzukrystallisieren gelang nicht. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist sehr unbestimmt: bei 60° fällt das Salz zusammen und schmilzt endgültig bei 140°.

---

[1]) Ber. 28, 3736. [2]) Ber. 44, 2826.

Analyse des rohen Salzes:
0,1241 g gaben 0,0407 g K_2SO_4,

	Ber. für $C_{17}H_{12}NOK$:	Gef.:
K	13,7	14,7 %.

Leitet man in eine Lösung von Diphenylpyridon in Benzol Chlorwasserstoff, so erhält man einen weißen krystallinischen Niederschlag des salzsauren Salzes mit dem Smp. 249°—253°. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich jedoch in Chloroform, Benzol und Ligroin. In reinem Wasser ist das chlorwasserstoffsaure Diphenylpyridon nicht löslich; es löst sich jedoch leicht in angesäuertem Wasser. Aus einer solchen Lösung kann durch Zusatz von $PtCl_4$ leicht das schwer lösliche gelbe Chlorplatinat ausgeschieden werden, das unter Zersetzung bei 218°—221° schmilzt.

0,1238 g gaben 0,0258 g Pt.

	Ber. für $(C_{17}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	21,5	20,8 %.

Darstellung des $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridins.

Diphenylpyridondicarbonsäure wurde mit Zinkstaub gemischt (letzterer in 12 mal größerer Gewichtsmenge wie die Säure genommen) und in einem Rohr der Destillation unterworfen; unter CO_2-Ausscheidung erhält man hierbei ein Sublimat, welches nach der Krystallisation aus Alkohol bei 81°—82° schmilzt.

0,1376 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{13}N$:	Gef.:
N	6,1	6,1 %.

Durch Einwirkung von $PtCl_4$ auf die salzsaure Lösung des Diphenylpyridins fällt das schwer lösliche Chlorplatinat mit dem Smp. 205°. Läßt man dasselbe einige Tage unter Wasser stehen, so wird es krystallinisch (lange dünne Nadeln) und schmilzt bei 195°. — Diese Daten — Unlöslichkeit des Chlorplatinates, dessen Schmelzpunkt, desgleichen auch der Schmelzpunkt des Diphenylpyridins — fallen mit den Angaben von Scholtz über das $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridin[1]) zusammen.

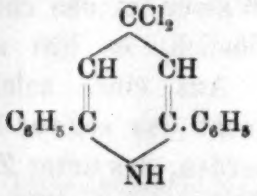
Die Darstellung des $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridins aus der von uns entdeckten Reihe von Verbindungen — Acetondicarbonsäure-

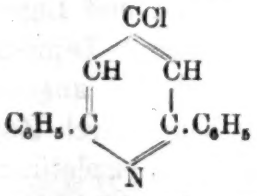
[1]) Ber. 28, 1731.

ester + Benzaldehyd + NH_3 → Diphenylpiperidondicarbonsäureester → Diphenylpyridondicarbonsäureester → Diphenylpyridondicarbonsäure → Diphenylpyridin — ist eine vorzügliche Bestätigung der von uns angenommenen Strukturformeln.

$\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-chlorpyridin.

Bei Einwirkung von PCl_5 auf $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon kann die Bildung folgender Verbindungen erwartet werden:



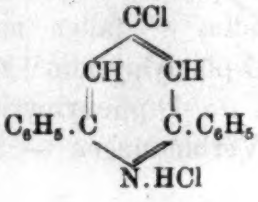


Es gelang uns, diese Substanzen unter folgenden Bedingungen zu erhalten. Ein Gemisch, bestehend aus Diphenylpyridon und der dreifachen Gewichtsmenge PCl_5, wurde mit $POCl_3$ durchfeuchtet und im Laufe von 2 Stunden auf 140° bis 150° erwärmt. Nachdem ein Teil des $POCl_3$ abdestilliert war, wurde die nun erhaltene Masse in Wasser gegossen, wobei sich gelbe Stücke bildeten, die bei langsamer Krystallisation aus Alkohol schöne Nadeln vom Smp. 72° ergaben. Die Substanz ist in Wasser unlöslich und ändert ihren Schmelzpunkt nicht nach Einwirkung von kalter wäßriger NH_3-Lösung.

0,1354 g gaben 0,0736 g AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}NCl$:	Gef.:
Cl	13,3	13,4 %.

Bei Wiederholung des Versuches unter allem Anschein nach vollständig analogen Bedingungen erhielten wir nicht das Mono-, sondern das Dichlorid. Bei Krystallisation des rohen Reaktionsproduktes aus Alkohol erhält man Krystalle mit dem Smp. 120°. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und ändern ihren Schmelzpunkt nicht nach Einwirkung von kalter wäßriger Ammoniakösung. Letztere Tatsache schließt die Möglichkeit der Formel



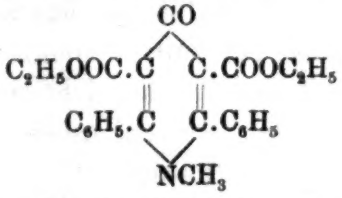
aus.

0,1038 g gaben 0,0974 g AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NCl_2$:	Gef.:
Cl	23,4	23,2 %.

Über Tautomerie des $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureesters.

Der tautomere Charakter des Diphenylpyridondicarbonsäureesters tritt deutlich bei der Methylierungsreaktion hervor. Die Methylgruppe kann in das Molekül des Esters unter folgenden Bedingungen eingeführt werden. Man erwärmt den Ester ungefähr $^1/_2$ Stunde lang mit schwacher (5prozent.) alkoholischer Alkalilösung, dampft darauf den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und läßt, nach vorherigem Zusatz von CH_3J, einige Tage[1]) bei öfterem Schütteln stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Äther extrahiert, welcher den Überschuß von CH_3J und die in letzterem eingeschlossenen Substanzen aufnimmt. Nachdem man den Äther und CH_3J abdestilliert hat, resultiert eine Substanz, welche nach der Krystallisation aus Alkohol bei 244° schmilzt. Es ist das der N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester,



wie aus der weiter unten beschriebenen Synthese desselben aus Acetondicarbonsäureester, Benzaldehyd und CH_3NH_2 ersichtlich sein wird. Zur Kontrolle wurde der durch Einwirkung von CH_3J erhaltene Ester mit alkoholischem KOH verseift; man erhielt hierbei dieselbe, unter Zersetzung bei 270° schmelzende N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäure, welche jenem Ester entspricht, der synthetisch vermittels Methylamin erhalten worden war.

Die Reaktion des CH_3J mit Diphenylpyridondicarbonsäureester geht auch in anderer Richtung vor sich. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit, welche nach dem Ausziehen mit

[1]) Will man das erste Reaktionsprodukt erhalten, so muß man das Schütteln mit CH_3J und Alkali kürzere Zeit ausführen, zur Erlangung des zweiten Reaktionsproduktes jedoch längere Zeit.

Äther zurückbleibt, fällt ein Produkt aus, das etwas verunreinigt ist durch unveränderten Diphenylpyridondicarbonsäureester, den man aber leicht ausschalten kann durch vorheriges Ausfällen, d. h. Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit CO_2. Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure schmilzt bei ungefähr 125°—130°. Um die Frage über den Charakter der Säure zu klären, wurde das Silbersalz derselben bereitet, und zwar durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

0,151 g des Salzes gaben 0,0462 g Ag.

	Ber. für $C_{20}H_{13}O_5NAg_2$:	Ber. für $C_{22}H_{18}NO_5Ag$:	Gef.:
Ag	38,3	22,3	30,6 %.

Die Analyse zeigt somit, daß wir es mit einem Gemisch von ein- und zweibasischer Säure zu tun haben.

Um unsere Säure in ein einheitliches Produkt überzuführen, griffen wir zur Verseifungsreaktion. Wir führten dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur aus, indem wir unser Gemisch im Laufe einiger Tage mit 7prozent. wäßriger Ätzalkalilösung stehen ließen. Beim Ansäuern fällt eine in Wasser unlösliche Säure, welche nach der Krystallisation aus wasserhaltiger Essigsäure unter Zersetzung bei 240° schmilzt und bei erneuter Krystallisation ihren Schmelzpunkt nicht verändert. Die Säure krystallisiert in glänzenden, weißen, asbestähnlichen Blättchen, die $1^1/_2$ Mol. Essigsäure enthalten.

0,0814 g verloren bei 100° 0,0163 g $C_2H_4O_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N + 1^1/_2 C_2H_4O_2$:	Gef.:
$C_2H_4O_2$	20,5	20 %.

Die Analyse des bei 100° getrockneten, in Wasser schwer löslichen Silbersalzes zeigt uns, daß wir es mit einer zweibasischen Säure zu tun haben.

0,155 g des Salzes gaben 0,0597 g Ag.

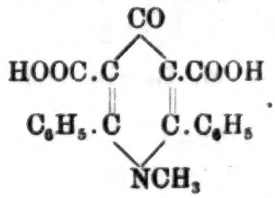
	Ber. für $C_{20}H_{13}O_5NAg_2$:	Gef.:
Ag	38,3	38,5 %.

Dasselbe Resultat ergab auch die Titrierung der bei 100° getrockneten Säure. Zur Neutralisierung von 0,1262 g wurden 7,2 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH verbraucht. Der Berechnung nach sind zur Neutralisierung einer zweibasischen Säure $C_{20}H_{15}O_5N$ 7,2 ccm $^1/_{10}$-norm. KOH erforderlich Diese Analyse ergibt, daß die Säure sich bei Trocknen nicht zerlegt. — Es wurde ferner noch eine vollständige Analyse der getrockneten Säure ausgeführt.

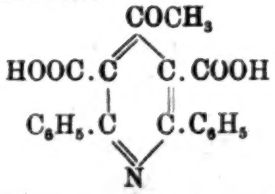
0,14 g Säure gaben 0,3525 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,1406 g Säure gaben 5,2 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N$:	Gef.:
C	68,7	68,6 %
H	4,3	4,7 „
N	4,0	4,2 „

Somit ist die Säure vom Smp. 240° isomer der Säure mit dem Smp. 270°. Für letztere ist die Formel bewiesen:



Für erstere muß, als am meisten wahrscheinlich, folgende Formel angenommen werden:



Zwischen diesen Säuren existiert, außer des Unterschiedes zwischen den Schmelzpunkten, auch noch ein Unterschied in den anderen Eigenschaften. Die Säure vom Smp. 270° fällt, wie weiter beschrieben werden soll, aus der Lösung in wasserhaltiger Essigsäure in Gestalt von kleinen Körnchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten. Unter diesen Bedingungen krystallisiert die isomere Säure — Smp. 240° — wie schon erwähnt war, in Gestalt glänzender, asbestähnlicher Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Essigsäuregehalt. Letztere Säure löst sich bedeutend leichter als die erstere in wasserhaltiger Essigsäure.

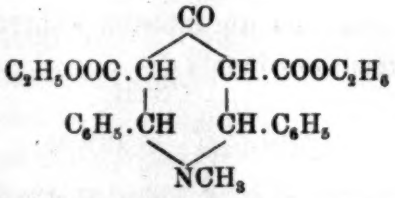
Den isomeren Säuren entsprechen isomere Ester. Der Säure vom Smp. 270° entspricht der Äthylester mit dem Smp. 244°. Die Esterifizierung der Säure mit dem Smp. 240° durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz ergibt einen Ester, welcher nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol bei 229°—230° schmilzt. Der Ester löst sich nicht in schwachen Alkalien, welcher Umstand die angenommene Struktur bestätigt und auf das Fehlen von OH und NH im Moleküle hinweist. Bei der Verseifung gibt der Ester wieder die Ausgangsäure vom Smp. 240°.

Somit ist durch diese Untersuchung der tautomere Charakter des $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridondicarbonsäureesters bewiesen; der Ester ist fähig, bei der Methylierung gleichzeitig Derivate des Ketodihydropyridin-, wie auch des Oxypyridintypus zu geben.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Methylamin.

(Gemeinsam mit **M. Lewin** und **A. Lilienblüm.**)

N-Methyl-α-α'-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäurester,



Läßt man auf ein abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd $1-1^1/_2$ Mol. trockenen Methylamins einwirken, so verdickt sich das Gemisch und erstarrt zu einer zähen Masse. Zur Isolierung der Kondensationsprodukte wurde die Masse nach einiger Zeit in Benzol gelöst; die Benzollösung wurde von der Wasserschicht abgegossen, durch ein trockenes Filter filtriert und unter Abkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Salz aus, welches mit Benzol ausgewaschen und dann abgepreßt wird. Das trockene Salz wurde zwecks Ausscheidung der Base mit einem Überschuß von kalter wäßriger NH_3-Lösung übergossen. Am anderen Tage wurden die Krystalle der Base abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde wiederholt aus Alkohol krystallisiert; der Schmelzpunkt hielt sich die ganze Zeit auf 85°—86°. Bei langsamer Krystallisation erhält man gut geformte, -große Krystalle des mono- oder triklinischen Systems. Diese sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

0,269 g gaben 0,6994 g CO_2 und 0,1483 g H_2O.
0,3512 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N$:	Gef.:
C	70,4	70,9 %
H	6,6	6,1 „
N	3,4	3,8 „ .

Das durch Einwirkung von HCl auf eine Lösung des rohen Kondensationsproduktes in Benzol erhaltene chlorwasserstoffsaure Salz kann auf gleiche Weise auch aus der gereinigten Base dargestellt werden. Der Schmelzpunkt des krystallinischen Salzes liegt bei 195°—200°. In Wasser und Benzol ist dasselbe unlöslich; schwer löst es sich in heißem Alkohol, leicht in heißem Chloroform. Aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin kann es leicht krystallisiert werden.

Das Salz wurde mit $^1/_{10}$-norm. KOH titriert:
Auf 0,2708 g wurden 5,8 ccm KOH verbraucht.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HCl$:	Gef.:
Cl	8,1	7,8 %.

Bei der Einwirkung von HNO_2 auf eine abgekühlte alkoholische Lösung der Base fallen in guter Ausbeute schöne farblose Krystalle des salpetrigsauren Salzes aus. Sie sind leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in heißem Alkohol und Benzol. Smp. der Substanz 137°—139°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Die Liebermannsche Reaktion gibt ein positives Resultat.

0,2192 g des Salzes gaben 11,7 ccm N bei 17° und 766 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HNO_2$:	Gef.:
N	6,1	6,4 %.

Wir können jetzt hinzufügen, daß die beschriebene Piperidonbase — zwar nicht so leicht wie das früher untersuchte niedere Homologon — außer den gewöhnlichen, in Wasser unlöslichen Salzen, noch anormale Salze gibt. Ein solches Salz war von L. Dementjew auf folgende Weise erhalten worden. Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst und zu der Lösung nach dem Erkalten einige Tropfen HCl hinzugefügt. Die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser bis zur Entstehung einer Trübung verdünnt und letztere abfiltriert. Mit Hilfe dieser Lösung des anormalen Salzes wurde das Chlorplatinat und das salpetersaure Salz erhalten; beide sind in Wasser schwer löslich. Zu einem Teile der Flüssigkeit wurde $PtCl_4$ hinzugefügt, zum

anderen HNO_3; nach ungefähr 10 Minuten begann in beiden Portionen die Bildung von Niederschlägen. Das abfiltrierte Chlorplatinat wurde mit einer geringen Menge Alkohol, das Nitrat mit Wasser ausgewaschen.

0,1161 g gaben 0,018 g Pt.

	Ber. für $(C_{24}H_{27}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	15,8	15,5 %.

Analyse des Nitrates:

0,1622 g gaben 9,3 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HNO_3$:	Gef.:
N	5,9	6,3 %.

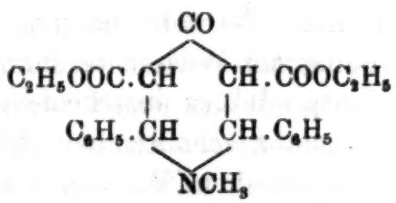
Der Schmelzpunkt des salpetersauren Salzes liegt bei 137° bis 139°; durch Einwirkung von NH_3 erhält man wieder die Ausgangsbase mit dem Smp. 86°.

Wenden wir uns nun den ersten Produkten der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und CH_3NH_2 zu! Wenn man die mit HCl gesättigte Benzollösung von dem Niederschlage des oben beschriebenen Salzes — Smp. 195°—200° — abfiltriert, so scheidet sich nach einigen Tagen aus der Mutterlauge ein anderes salzsaures Salz aus. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Benzol, Alkohol und heißer Essigsäure; es schmilzt bei 153°. Läßt man auf dasselbe wäßrige NH_3-Lösung einwirken, so erhält man eine neue Piperidonverbindung, welche nach der Krystallisation bei 138° schmilzt. Die Substanz löst sich in kaltem Benzol, ist mäßig in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. In alkoholischer Lösung gibt sie mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung.

0,1723 g gaben 0,4463 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
0,1447 g gaben 5,2 ccm N bei 24° uno 759 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N$:	Gef.:
C	70,4	70,6 %
H	6,6	6,2 „
N	3,4	4,0 „

Somit erweisen sich beide Basen mit dem Smp. 86° bzw. 138° als Isomere, und zwar, wie weiter unten gezeigt werden soll, als Stereoisomere, dadurch bedingt, daß in ihrem Molekül 4 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind:



Die Molekulargewichtsbestimmung der Base vom Smp. 138° ergab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz 0,3823 g
Gewicht des Benzols 13,18 g

Erniedrigung der Erstarrungstemperatur 0,39°.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N$:	Gef.:
M	409	365

Löst man die Piperidonbase vom Smp. 138° in Alkoho und säuert die Lösung mit einigen Tropfen HCl oder H_2SO_4 an, so fällt bei weiterer Verdünnung der Lösung mit Wasser nichts aus, und zwar infolge von Bildung des unnormalen Salzes. Aus einer solchen Lösung scheidet sich nach Einwirkung von N_2O_3 unter Abkühlung das schwer lösliche salpetrigsaure Salz aus. Noch bequemer kann dieses Salz auf analoge Weise aus einer essigsauren Lösung der Base dargestellt werden. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz schmilzt unter Zersetzung bei 108° und gibt die Liebermannsche Reaktion. Durch Einwirkung von wäßrigem NH_3 geht das Salz in die unveränderte Base vom Smp. 138° über. Offenbar haben wir keine Nitrosoverbindung, sondern ein Salz der salpetrigen Säure vor uns.

0,151 g gaben 7,9 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HNO_2$:	Gef.:
N	6,1	6,1 %

N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester.

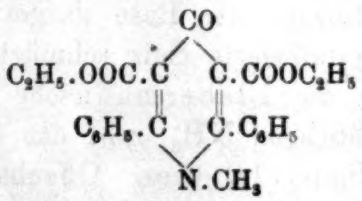
Als salzsaure Salze lassen sich beide Basen vom Smp. 86° bzw. 138° durch CrO_3 leicht zu ein und demselben Produkt oxydieren. Zur Oxydation übergießt man das Salz mit einer geringen Menge von Eisessigsäure, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade und gießt zu demselben in kleinen Mengen eine heiße Lösung von CrO_3 in Eisessigsäure hinzu. Das Salz und CrO_3 nimmt man in gleichen Gewichtsmengen. Die Oxydation dauert beim Erwärmen auf dem Dampfbade ungefähr

eine halbe Stunde lang. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich Krystalle des Oxydationsproduktes ausscheiden. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 244°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und leicht in heißem Alkohol löslich. Bei der Oxydation von Salzen beider Basen erreicht die Ausbeute des Oxydationsproduktes 70—80% der theoretisch zu erwartenden Menge; die Oxydation der Basen selbst gab eine schlechte Ausbeute.

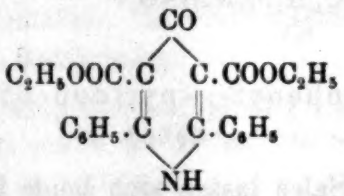
0,1663 g gaben 0,4307 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.
0,1553 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{23}O_5N$:	Gef.:
C	71,1	70,7 %
H	5,7	6,0 „
N	3,5	4,2 „ .

Somit äußerte sich die Oxydation in Abspaltung von 4H vom Piperidonmolekül; dem Oxydationsprodukte läßt sich die Formel des N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureesters geben:



Die Wahrscheinlichkeit der angenommenen Struktur ergibt sich unter anderem auch aus den Versuchen, welche die Tautomerie der Pyridonverbindung zum Gegenstand hatten:



Läßt man auf eine alkalische Lösung dieser Substanz CH_3J einwirken, so erhält man unter anderen Produkten auch den beschriebenen Ester vom Smp. 244°.

Der Umstand, daß bei der Oxydation der Salze beider isomeren Piperidonäther vom Smp. 85° bzw. 138° ein und derselbe Pyridonäther erhalten wird, weist auf den stereochemischen Charakter der Isomerie hin: durch Abspaltung infolge der

Oxydation von 4 H verschwinden die asymmetrischen Kohlenstoffatome und zugleich auch die Ursache der Isomerie.

Die Verseifung des Pyridonäthers geschieht auf folgende Weise: auf 1 Teil des Äthers nimmt man 2 Teile KOH und 6 Teile Alkohol und kocht das Gemisch ungefähr 2—3 Stunden lang. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit angesäuert; es fällt eine in Wasser unlösliche Säure. Diese schmilzt — nach mehrfacher Krystallisation aus wasserhaltiger Essigsäure — unter Zersetzung bei 270°. Die Säure ist wenig löslich in kaltem und heißem wasserfreien Alkohol, sowie kalter und heißer wasserfreier Essigsäure; verhältnismäßig leicht löst sie sich in denselben heißen wasserhaltigen Lösungsmitteln. Sie krystallisiert in Gestalt kleiner Körnchen, welche 1 Mol. Essigsäure enthalten.

0,2244 g verloren bei 100° 0,0346 g $C_2H_4O_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N + C_2H_4O_2$:	Gef.:
$C_2H_4O_2$	14,7	15,4 %.

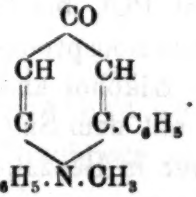
0,1491 g der getrockneten Säure gaben 5,9 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N$:	Gef.:
N	4,0	4,6 %.

Die getrocknete Säure wurde mit $^1/_{10}$-norm. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0,1515 g Substanz wurden 8,7 ccm verbraucht; der Berechnung nach erfordert eine zweibasische Säure $C_{20}H_{15}O_5N$ 8,7 ccm.

Beim Kochen des trockenen Silbersalzes der Säure (erhalten durch Doppelzersetzung des Ammonsalzes mit $AgNO_3$) mit C_2H_5J erhält man den früheren Äther vom Smp. 244°.

N-Methyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon,



Die beschriebene N-Methyldiphenylpyridondicarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen bis zur Schmelzpunkttemperatur unter Austritt von CO_2. Nach Beendigung der Gasentwicklung resultiert eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse, die mit kochendem Benzol behandelt wurde, um das gebildete Py-

ridon zu entziehen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Benzollösung Krystalle aus, die nach erneuter Krystallisation aus Benzol bei 176° schmelzen. — Die Substanz besitzt keine sauren Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Benzol. Versuche, das Oxim und Hydrazon zu erhalten, blieben erfolglos.

0,1579 g gaben 8,1 ccm N bei 22° und 762 mm.

	Ber. $C_{18}H_{15}ON$:	Gef.:
N	5,4	5,8 %.

Leitet man durch eine Lösung der Pyridonverbindung in Benzol HCl, so fällt ein Salz aus, das unter Zersetzung bei 245° schmilzt.

Das Salz wurde in heißer wäßriger Lösung mit $^1/_{10}$-norm. KOH titriert. Auf 0,1653 g des Salzes wurden 4,5 ccm KOH verbraucht.

Zur Titrierung dieser Menge $C_{18}H_{15}ON.HCl$ sind 5,5 ccm KOH erforderlich.

Ein derartiger Unterschied zwischen der theoretischen Berechnung und den Versuchswerten läßt sich durch die Unbeständigkeit des Salzes erklären, oder aber — was noch wahrscheinlicher ist — durch die schon in unserem Laboratorium konstatierte Tendenz der Pyridone, anormale basische Salze[1]) zu geben.

Fügt man zu der wäßrigen Lösung des Salzes $PtCl_4$ hinzu, se erhält man einen Niederschlag des Chlorplatinates, welches unter Zersetzung bei 242°—244° schmilzt.

0,1602 g gaben 0,0336 g Pt.

	Ber. für $(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	20,9	20,9 %.

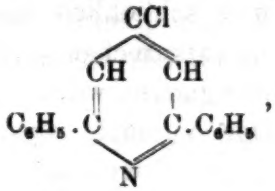
Zwecks Erforschung der Ketonfunktion der Pyridonverbindung wurde diese mit PCl_5 bei Gegenwart von $POCl_3$ auf 160° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser bearbeitet und darauf aus Alkohol auskrystallisiert. Man erhält glänzende Kryställchen mit dem Smp. 67°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, Ligroin und leicht löslich in Alkohol.

0,1328 g gaben 0,0697 g AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}NCl$:	Gef.:
Cl	13,3	13 %.

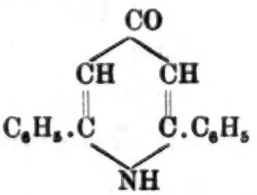
[1]) Dies. Journ. [2] 67, 45.

Offenbar haben wir hier das $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-chlorpyridin,

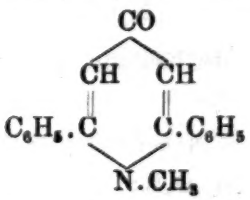


welches sich aus dem anfänglichen Reaktionsprodukte, dem Dichlorid, durch Abspaltung von CH_3Cl gebildet hatte. Eine Verbindung von ebenderselben Struktur war von uns schon, wie oben beschrieben ist, aus $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-pyridon erhalten worden.

Der Versuch zeigt nun, daß diese auf verschiedene Weise dargestellten Monochloride, statt identisch zu sein, sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden. Das $\alpha\alpha'$-Diphenyl-γ-chlorpyridin, welches aus



erhalten war, schmilzt bei 72°; der aus



erhaltene aber bei 67°. — Diese schwer zu erklärende Isomerie wird Gegenstand besonderer Untersuchungen sein.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Äthylamin.

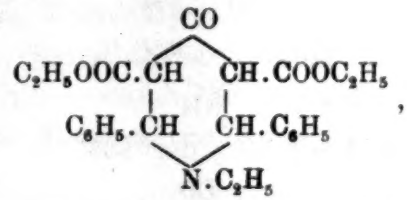
(Gemeinsam mit **S. Hirschberg** und **B. Malachow.**)

N-Äthyl-α-α'-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester.

Die Kondensation führt zu schwer isolierbaren Isomeren, zuweilen unter Beimengung von stickstoffreicherer Substanz. Die Kondensation wurde mit Hilfe von $C_2H_5NH_2$-Dämpfen

ausgeführt, dann vermittels der entsprechenden Menge von flüssigem $C_2H_5NH_2$ und schließlich auch durch Zusatz von Benzylidenäthylamin in entsprechender Proportion.

Unter ersteren Bedingungen wurde eine niedrig schmelzende Fraktion erhalten. Der Versuch wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie sie bei der Kondensation mit Methylamin beschrieben ist. Nach Sättigung einer Lösung des Kondensationsproduktes in Benzol mit HCl schied sich nach Verlauf von 24 Stunden ein krystallinisches Salz aus; zuweilen schied sich eine ölartige Masse ab, die nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Das erhaltene Salz war in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Es krystallisierte gut aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin. Das Salz schmilzt bei ungefähr 171°. Durch Einwirkung von wäßriger NH_3-Lösung erhält man die in Wasser unlösliche Base N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester,



welcher nach der Krystallisation aus Alkohol bei ungefähr 83°—87° schmilzt.

0,2094 g gaben 7,6 ccm N bei 26° und 756 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
N	3,3	4 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Gewicht der Substanz 0,165 g.
Gewicht des Benzols 25 g.
Erniedrigung der Erstarrungstemperatur 0,085°.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
M	423	388.

Allem Anschein nach erhält man diese Substanz aber in reinerer Form als Nebenprodukt bei der Kondensation vermittels Benzylidenäthylamin in alkoholischer Lösung. Zum Alkohol waren zu je $^1/_{10}$ der Gewichtsmenge Acetondicarbonsäureester und Benzylidenäthylamin hinzugefügt worden; nach Verlauf eines Tages verdickte sich das Gemisch durch Aus-

scheidung asbestähnlicher Krystalle vom Smp. 121°—123° (über diese siehe weiter unten); aus dem Filtrate schieden sich nach zwei Wochen große rhomboedrische Krystalle vom Smp. 92° aus.

0,225 g gaben 7,1 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
N	3,3	3,6 %.

Das durch Sättigung einer Lösung der Base in Benzol mit HCl erhaltene Salz schmilzt nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin bei 179°—181°.

Die bei höherer Temperatur schmelzende Form des N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-piperidon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureesters kann dargestellt werden, indem man zu einem abgekühlten Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd tropfenweise flüssiges Äthylamin in der Menge von 1 Mol. hinzufügt; das Produkt erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Noch besser ist es, wenn man zu dem Benzol je $^1/_6$ der Gewichtsmenge Acetondicarbonsäureester und Benzylidenamin hinzufügt. Nach zwei Tagen scheiden sich Krystalle aus, die zwecks Reinigung in Benzol gelöst und durch Einwirkung von gasförmigem HCl in das in Wasser und Benzol unlösliche Salz mit dem Smp. 152° bis 153° übergeführt wurden. Durch Zersetzung mit wäßrigem NH_3 wurde aus dem Salze die in Wasser unlösliche Base ausgeschieden, die nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol bei 137°—140° schmolz.

0,2317 g gaben 0,6035 g CO_2 und 0,1456 g H_2O.
0,1116 g gaben 3,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
C	70,9	70,8 %
H	6,8	6,9 „
N	3,3	3,8 „ .

Die Molekulargewichtsbestimmung führte zu folgendem Resultate:

Gewicht der Substanz: 0,1032 g.
Gewicht des Benzols: 17,6 g.
Erniedrigung der Erstarrungstemperatur: 0,07°.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
M	423	423.

Zur Charakteristik der Substanz wurden das salpetrigsaure Salz und das Chlorplatinat bereitet. Ersteres wurde erhalten

durch Sättigung der Base in alkoholischer Lösung mit N_2O_3. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen, aus Alkohol krystallisiert, bei 118°—120° und gaben die Liebermannsche Reaktion.

0,1426 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N.HNO_2$:	Gef:
N	5,9	6,2 %.

Das Chlorplatinat wurde vermittels des in Wasser löslichen anormalen Salzes dargestellt. Die Base wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit PtCl angesäuert, mit Wasser verdünnt und darauf mit HCl_4 gefällt.

0,1512 g gaben 0,0224 g Pt.

	Ber. für $(C_{25}H_{29}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt	15,4	14,8 %.

Das Resultat einer anderen Analyse des Chlorplatinates mit zu hohem Platingehalt ist am Anfange dieser Abhandlung wiedergegeben.

Wir wollen hier noch den charakteristischen Einfluß anführen, den das Medium auf den Gang der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden hat. Wie schon früher erwähnt war, erhält man bei der Reaktion mit Benzylidenäthylamin in alkoholischer Lösung als Nebenprodukt ein Isomeres vom Smp. 92°, die Hauptmasse aber besteht aus asbestähnlichen Krystallen vom Smp. 121°—123°. Diese Substanz enthält keinen Stickstoff und erwies sich nach der Analyse als Knoevenagels[1]) Benzylidenbisacetondicarbonsäureester.

0,1722 g gaben 0,3834 g CO_2 und 0,101 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{32}O_{10}$:	Gef.:
C	60,9	60,7 %
H	6,5	6,5 „ .

Dieselbe Kondensation — Acetondicarbonsäureester + Benzylidenäthylamin —, aber in Benzol vor sich gehend, gibt, wie schon bei der Beschreibung des hoch schmelzenden Isomeren erwähnt war, keine stickstofffreien Substanzen, sondern ausschließlich die Piperidonverbindung vom Smp. 137°—140°.

Daß unsere Isomeren von den Smp. 92° und 137°—140° keine Struktur-, sondern stereochemische Isomere sind, ergibt

---

[1]) Ann. Chem. 288, 348.

sich als wahrscheinlich durch das Studium der Oxydationsreaktion. Nach Abspaltung von 4 H verschwinden die asymmetrischen Kohlenstoffatome des Piperidonmoleküls und beide Verbindungen gehen in ein und dasselbe Oxydationsprodukt über, dessen Beschreibung wir in folgendem geben.

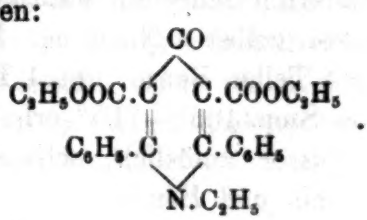
N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon-$\beta\beta'$-dicarbonsäureester.

Die Oxydation der freien Basen geht schlechter vor sich, als die Oxydation der entsprechenden Salze. Zur Oxydation wurde das salzsaure Salz dieser oder jener, in einer minimalen Menge Eisessigsäure gelöster Piperidonbase genommen und die gleiche, ebenfalls in Essigsäure gelöste Gewichtsmenge CrO_3. Die Oxydation ging auf siedendem Wasserbade vor sich und die CrO_3-Lösung wurde in kleinen Mengen hinzugefügt. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels hinzugetan war, wurde das Gemisch 15—20 Minuten lang auf dem Dampfbade und darauf vorsichtig im Laufe von 2—3 Minuten auf kleiner Flamme erwärmt. Nach Verdünnung mit der 4—5fachen Menge Wassers wurde das Gemisch fast bis zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle mit Beimengung einer ölartigen Substanz aus. Zur Reinigung wurde das Produkt in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; es resultierten weiße Krystalle mit dem Smp. 189°—190°, die in Wasser unlöslich sind, sich aber ziemlich leicht in Alkohol lösen. Die Ausbeute des Oxydationsproduktes beträgt ungefähr 70% der theoretisch zu erwartenden Menge.

0,2388 g gaben 0,6255 g CO_2 und 0,1349 g H_2O.
0,1523 g gaben 4,5 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{25}O_5N$:	Gef.:
C	71,6	71,4 %
H	5,9	6,2 „
N	3,3	3,4 „ .

Auf Grund von Analogie kann man dem Äther folgende Pyridonformel geben:



Zwecks Verseifung wurde der Äther in alkoholischer Lösung über eine Stunde lang mit der doppelten Gewichtsmenge KOH erwärmt, die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit angesäuert. Man erhält Krystalle der Säure, die in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht löslich aber in einem heißen Gemisch von Alkohol und Wasser sind. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 248°—250°.

0,0902 g gaben 3,3 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_5N$:	Gef.:
N	3,8	4,1 %

Zur Titrierung von 0,1147 g Säure wurden 12,8 ccm $^1/_{20}$-norm. KOH verbraucht; der Berechnung nach sind für eine solche Menge einer zweibasischen Säure $C_{21}H_{17}O_5N$ 12,6 ccm erforderlich.

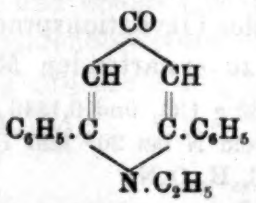
Durch Doppelzersetzung des Ammonsalzes mit $AgNO_3$ wurde das in Wasser unlösliche Silbersalz erhalten.

0,1102 g des Salzes gaben 0,0409 g Ag.

	Ber. für $C_{21}H_{25}O_5NAg_2$:	Gef.:
Ag	37,4	37,1 %

Bei einstündigem Erwärmen des trockenen Silbersalzes mit C_2H_5J wurde der Ausgangsäther mit dem Smp. 189°—190° erhalten. Dieser Versuch zeigt, daß bei Verseifung des Äthers keine Veränderung in der Struktur vor sich geht.

N-Äthyl-$\alpha\alpha'$-diphenyl-γ-pyridon,



Diese Substanz wurde erhalten durch Erwärmen der Säure vom Smp. 248°—250° bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung. — Der braune Rückstand wurde zunächst zwecks Entfernung der unveränderten Säure mit wäßrigem NH_3 bearbeitet und darauf in Benzol gelöst. Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Ligroin wurden weiße Krystalle vom Smp. 105°—110° erhalten. Die Pyridonverbindung ist in Wasser unlöslich, schwer in Ligroin und leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0,1265 g gaben 5,7 ccm N bei 20° und 766 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{17}ON$:	Gef.:
N	5,1	5,2 %.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Zimtaldehyd und Furfurol vermittels Ammoniak.

Diese Kondensation führt zur Gewinnung von 1,5-Diketonverbindungen; der stickstoffhaltige Teil der Verdichtungsprodukte stellt ein dickes Öl vor und wurde nicht untersucht.

Cinnamylidenbisacetondicarbonsäureester,

$$C_2H_5OOC.CH.CO.CH_2.COOC_2H_5$$
$$CH - CH = CH.C_6H_5$$
$$C_2H_5OOC.CH.CO.CH_2.COOC_2H_5.$$

(Gemeinsam mit **M. Lewin.**)

In ein stark abgekühltes Gemisch von 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäureester leitet man einen langsamen und andauernden Strom von trockenem NH_3. Unter diesen Bedingungen erstarrt das Kondensationsprodukt zu einer dicken gelben Masse. Die Reaktion geht glatt vor sich, wenn man das Gemisch von Ester und Aldehyden vorher in Benzol löst und die abgekühlte Benzollösung mit Ammoniak sättigt. Die erhaltene dicke Masse wird unter Erwärmen in einer geringen Menge Alkohol gelöst. Am anderen Tage schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, welche nach wiederholter Krystallisation bei 132°—133° schmelzen. Ändert man die molekularen Verhältnisse des Gemisches, d. h. mischt man 2 Mol. Acetondicarbonsäureester mit 1 Mol. Zimtaldehyd, so erhält man das gleiche Resultat. Ersetzt man den Kondensationsfaktor NH_3 durch Diäthylamin, so erhält man das gleiche Produkt in größerer Ausbeute.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltenen Krystalle sind leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

0,138 g gaben 0,3177 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}O_{10}$:	Gef.:
C	62,6	62,8 %
N	6,6	7,0 „ .

Furfurylidenbisacetondicarbonsäuremethylester,

$$CH_3OOC.CH.CO.CH_2.COOCH_3$$
$$\dot{C}H.C_4H_3O$$
$$CH_3OOC.\dot{C}H.CO.CH_2.COOCH_3$$

(Gemeinsam mit **F. Mentschikowsky.**)

Auf 1 Mol. Acetondicarbonsäuremethylester wurden 2 Mol. Furfurol genommen und das Gemisch unter starker Abkühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach 24stündigem Stehen wurde aus Alkohol krystallisiert. Die Ausbeute an krystallinischer Verbindung war eine schlechte. Die Krystalle lösten sich schwer, wie in kaltem, so auch in heißem Alkohol; am besten krystallisiert man die Substanz aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 162°—175°.

0,1738 g gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_{11}$:	Gef.:
C	53,5	53,3 %
H	5,2	5,4 „ .

Aus der Mutterlauge kann man ein stickstoffhaltiges, von uns nicht näher untersuchtes ölartiges Produkt ausscheiden, welches in Benzol gelöst mit HCl einen harzartigen Niederschlag eines Salzes gibt.

Bei der Kondensation des Acetondicarbonsäuremethylesters mit Furfurol vermittels Diäthylamin unter den von Knoevenagel angegebenen Bedingungen erhält man ein krystallinisches Produkt, das schwer in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist und bei 139°—143° schmilzt. Die Analyse ergab Werte, die zwar der Zusammensetzung des Furfurylidenbisacetoncarbonsäureesters nahekommen, in bezug auf Kohlenstoff jedoch ein wenig höhere sind.

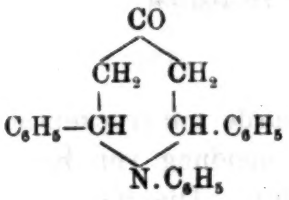
0,1734 g gaben 0,3434 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_{11}$:	Gef.:
C	53,5	53,8 %
N	5,2	5,2 „ .

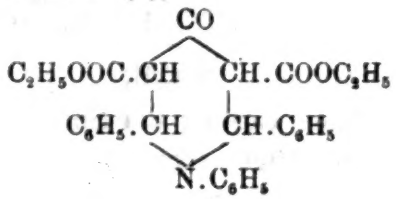
Möglicherweise stellt die Verbindung vom Smp. 139° bis 143° ein schwer zu trennendes Gemisch der ursprünglichen Substanz mit dem Smp. 162°—175° und dem Abspaltungs-

produkt von Wasser dieser Verbindung vor, ein Fall, der wiederholt von Knoevenagel[1]) beobachtet worden ist.

Über Triphenylpiperidon (1) und Triphenylpiperidondicarbonsäureester (2),



(1)



(2)

(Gemeinsam mit **B. Malachow.**)

Diese Substanzen waren von Ch. Mayer erhalten worden bei der Kondensation von Aceton und Acetondicarbonsäureester mit Benzaldehyd und Anilin.[2]) Ch. Mayer hat keine Beweise für die Richtigkeit der aufgestellten Strukturformeln gegeben; doch kann man in Analogie mit der von uns aufgestellten Struktur der Kondensationsprodukte mit Hilfe von Fettaminen diese cyclischen Formeln für sehr wahrscheinlich halten.

Uns interessierte die Frage über die Beständigkeit dieser verschieden substituierten Verbindungen. Die Ähnlichkeit in der Struktur mit den in unserem Laboratorium studierten Hydropyronen ließ erwarten, daß die weniger substituierte Verbindung sich durch Säuren leicht spalten werde, während die mehr substituierte beständiger sein müßte. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Der Triphenylpiperidonsäureester vom Smp. 124° spaltet sich nicht beim Behandeln in Benzollösung mit HCl, sondern gibt in reicher Ausbeute ein Salz, welches unter Zersetzung bei 145° schmilzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

0,2975 g des Salzes gaben 0,0797 g AgCl.

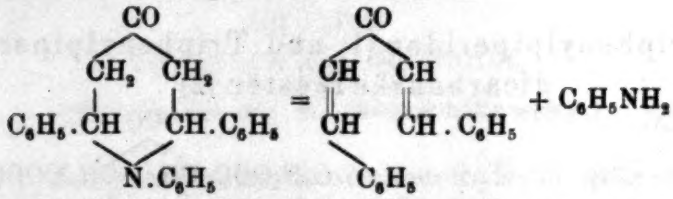
	Ber. für $C_{29}H_{29}O_5N.HCl$:	Gef.:
Cl	6,9	6,6%.

---

[1]) Ann. Chem. **288**, 348.

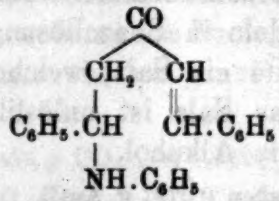
[2]) Bull. [3] **31**, 985; **33**, 498.

Triphenylpyridon spaltet sich unter diesen Bedingungen in Anilin und Dibenzalaceton; in vereinfachter Form läßt sich die Reaktion wie folgt veranschaulichen:



Eine Lösung der Substanz in Benzol wurde mit trockenem HCl gesättigt; sehr bald begann die Ausscheidung von Krystallen des salzsauren Anilins vom Smp. 190°. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und geben in wäßriger Lösung mit Chlorkalk Violettfärbung. Aus der Benzollösung schieden sich nach einigen Stunden gelbe Krystalle vom Smp. 110°, fast reines Dibenzalaceton, aus. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit einem Überschuß von in Chloroform gelöstem Brom gemischt; es wurde ein Bromid erhalten, welches nach wiederholter Krystallisation die Eigenschaften von Dibenzalacetontetrabromid besaß.

Nach der Methode von Ch. Mayer bedeutende Mengen von Triphenylpiperidon darstellend, hatten wir die Möglichkeit, aus der Mutterlauge durch Krystallisation aus Alkohol ein Isomeres vom Smp. 132° auszuscheiden. Die Krystalle sind in Wasser nicht löslich, lösen sich aber in Alkohol und Benzol; mit $FeCl_3$ geben sie keine Färbung. Im Gegensatz zu dem farblosen Triphenylpiperidon ist dessen Isomer gelb gefärbt, was für die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer Doppelbindung nahe dem Carbonyl spricht. Wir halten folgende Strukturformel als für am wahrscheinlichsten:



0,1652 g gaben 0,5099 g CO_2 und 0,1062 g H_2O.
0,1149 g gaben 4,4 ccm N bei 21° und 766 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{21}NO$:	Gef.:
C	84,4	84,2 %
H	6,4	7,1 „
N	4,3	4,4 „

Diese Substanz wird, in Benzol gelöst, noch leichter als das Triphenylpiperidon durch HCl in Anilin und Dibenzalaceton zerlegt. Erstere Verbindung wurde konstatiert auf Grund des Schmelzpunktes, der Löslichkeit des Chlorhydrates und der Färbung durch Chlorkalk, letztere auf Grund des Schmelzpunktes und der Eigenschaften des Tetrabromides.

Odessa, Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

113. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine;

von

Theodor Curtius.

Die nachstehenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die ich im Verein mit meinen Schülern bereits vor längerer Zeit ausgeführt, und über die ich zuerst vor nunmehr 12 Jahren in diesem Journal berichtet habe.[1])

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Die Reduktion der aromatischen Aldazine, R.CH:N.N:CH.R, verläuft verschieden in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) und in saurer Lösung (Zinkstaub und Eisessig).

In alkalischer Lösung werden zunächst zwei Wasserstoffatome addiert unter Bildung von Hydrazonen,

$$\underset{\text{Aldazin}}{R.CH:N.N:CH.R} + H_2 = \underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R},$$

die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren in primäre Benzylhydrazine und Aldehyde zerfallen.

Durch weitere Reduktion gehen die Hydrazone unter erneuter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in symmetrische Dibenzylhydrazine über:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 83 ff. (1900).

$$R.CH_2.NH.N:CH.R + H_2 = R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$$
Hydrazon — symm. sek. Hydrazin.

Nicht immer gelingt es, die Reaktion in dem ersten Stadium der Hydrazonbildung festzuhalten; in manchen Fällen konnten nur die symmetrischen Dibenzylhydrazine erhalten werden. Doch ließen sich diese auf einem unten näher beschriebenen Umwege gleichfalls in primäre Benzylhydrazine überführen.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reduktion der Aldazine in saurer Lösung. Als Hauptprodukt entstehen hierbei neben wenig oder gar keinem primären Benzylamin sekundäre Benzylamine und Ammoniak:

$$\begin{matrix} R.CH:N \\ | \\ R.CH:N \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} R.CH_2 \\ \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$
Aldazin — sek. Amin — Ammoniak.

Nach den Untersuchungen von Franzen[1]) verläuft die Reaktion wahrscheinlich in folgenden fünf Phasen:

1. Das Aldazin wird zunächst, wie in alkalischer Lösung, halbseitig zum Hydrazon reduziert:

$$R.CH:N.N:CH.R + H_2 = R.CH_2.NH.N:CH.R$$
Aldazin — Hydrazon.

2. Das Hydrazon wird durch die Säure hydrolytisch gespalten in primäres Hydrazin und Aldehyd:

$$R.CH_2.NH.N:CH.R + H_2O = R.CH_2.NH.NH_2 + OCH.R$$
Hydrazon — prim. Hydrazin — Aldehyd.

3. Das primäre Hydrazin wird zum primären Amin und Ammoniak reduziert:

$$R.CH_2.NH.NH_2 + H_2 = R.CH_2.NH_2 + NH_3$$
prim. Hydrazin — prim. Amin.

4. Der nach 2. entstandene Aldehyd verbindet sich mit dem nach 3. gebildeten primären Amin zu einem Benzalbenzylamin:

$$R.CHO + NH_2.CH_2.R = R.CH:N.CH_2.R + H_2O$$
Aldehyd — prim. Amin — Benzalbenzylamin.

5. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:

$$R.CH:N.CH_2.R + H_2 = R.CH_2.NH.CH_2.R$$
Benzalbenzylamin — Dibenzylamin.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 211 (1905).

Die Benzalbenzylhydrazone, $R.CH_2.NH.N:CH.R$, sind fast ausnahmslos farblose, gut krystallisierende Substanzen, die sich aber an der Luft mehr oder weniger rasch unter Oxydation in schmierige Massen verwandeln. Mit Quecksilberoxyd gelingt es in den meisten Fällen, faßbare Oxydationsprodukte zu erhalten; als solche entstehen entweder Hydrotetrazone,

$$\begin{matrix} R.CH_2.N.N:CH.R \\ | \\ R.CH_2.N.N:CH.R \end{matrix},$$

oder Aldazine, $R.CH:N.N:CH.R$. Mit Pikrinsäure liefern die Benzalbenzylhydrazone gut krystallisierende Pikrate. Durch Austausch des Imidwasserstoffatoms gegen Säureradikale entstehen beständige Acylderivate, $R.CH_2.N(CO.R).N:CH.R$, bei Einwirkung von salpetriger Säure erhält man analog die gelb gefärbten Nitrosohydrazone, $R.CH_2.N(NO).N:CH.R$. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Durchleiten von Wasserdampf werden die Benzalbenzylhydrazone unter Wasseraufnahme in die salzsauren Salze primärer Benzylhydrazine und Aldehyde gespalten, welch letztere sich mit ersteren beim Schütteln in wäßriger Lösung wieder umgekehrt zu Hydrazonen kondensieren:

$$\underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{prim. Hydrazin}}{R.CH_2.NH.NH_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{OCH.R}$$

Auf diesem Wege wurde das Benzylhydrazin selbst gleichzeitig mit mir von Wohl und Oesterlin[1]) dargestellt.

Die primären Benzylhydrazine, $R.CH_2.NH.NH_2$, sind teils flüssige, teils feste Basen von niedrigem Schmelzpunkt, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen, aber beim Aufbewahren rasch Stickstoff verlieren und dabei teilweise zu Benzalbenzylhydrazonen oxydiert werden. Mit überschüssiger Salzsäure vereinigen sie sich zu wenig beständigen Bichloriden, $R.CH_2.NH.NH_2, 2\,HCl$, welch letztere beim Umkrystallisieren aus Alkohol mehr oder weniger leicht in die beständigen Monochloride, $R.CH_2.NH.NH_2, HCl$, übergehen; die Basizität nimmt mit der Einführung von Methylgruppen in den Benzolkern ab. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren werden die Benzylhydrazine zu Hydrazinsalz

[1]) Ber. 33, 2736 (1900).

und Benzylalkoholen hydrolysiert, welch letztere bei Anwendung von Salzsäure weiter in Benzylchloride verwandelt werden:

$$\underset{\text{Benzylhydrazin}}{R.CH_2.NH.NH_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Benzylalkohol}}{R.CH_2.OH} + NH_2.NH_2$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{+3\,HCl} \underset{\text{Benzylchlorid.}}{R.CH_2.Cl} + NH_2.NH_2, 2\,HCl$$

Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid treten die Benzylhydrazine zu beständigen Diacylderivaten, $R.CH_2.N_2H(CO.R)_2$, mit Cyansäure zu Semicarbaziden, $R.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$, und mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden, $R.CH_2.N(CS.NH.C_6H_5).NH_2$, zusammen; den so entstehenden Semicarbaziden und Phenylthiosemicarbaziden erteilte ich früher[1]) die symmetrischen Formeln $R.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$ bzw. $R.CH_2.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, dieselben enthalten aber, wie Busch, Opfermann und Walther[2]) vor einiger Zeit gezeigt haben, eine freie Amidogruppe, da sie sich leicht mit Benzaldehyd zu Benzalverbindungen zu kondensieren vermögen.

Gleich dem Phenylhydrazin liefern Benzylhydrazin und seine Homologen mit β-Ketonsäureestern 5-Pyrazolone und mit γ-Ketonsäureestern die entsprechenden Pyridazinone; eine Ausnahme macht nur das 2,4-Dimethylbenzylhydrazin, das mit Benzoylessigester in gleicher, mit Acetessigester aber in anderer Weise unter Bildung von β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester reagiert.

Durch salpetrige Säure werden die Benzylhydrazine in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung in Nitrosobenzylhydrazine, $R.CH_2.N(NO).NH_2$, übergeführt: Feste, in Wasser schwer lösliche Substanzen, die mit Eisenchloridlösung eine charakteristische Violettfärbung zeigen.[3]) Mit Aldehyden kondensieren sich die Nitrosobenzylhydrazine bei Gegenwart einer Spur Mineralsäure zu denselben Nitrosohydrazonen, die nach dem vorigen auch aus den Benzalbenzylhydrazonen und salpetriger Säure erhalten werden:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 97, 110, 125 (1900).

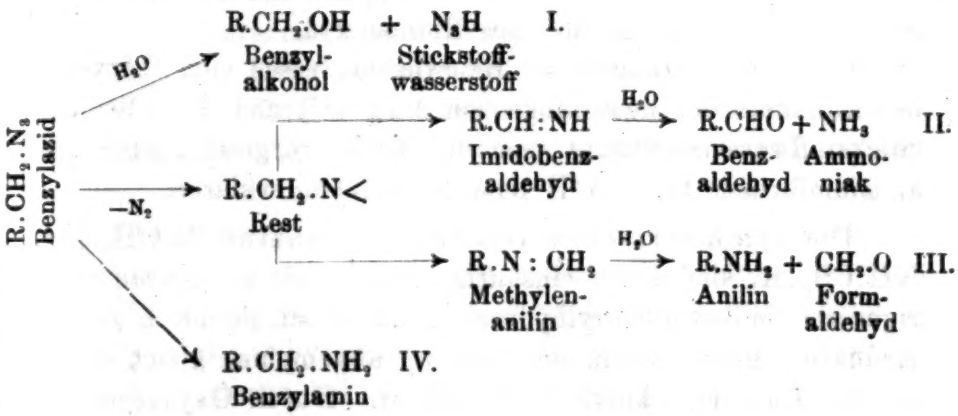
[2]) Ber. **37**, 2318 (1904).

[3]) Ber. **33**, 2561 (1900); **34**, 852 (1901); dies. Journ. [2] **63**, 432 (1901).

$$\underset{\text{Nitrosohydrazin}}{R.CH_2.N(NO).NH_2} + \underset{\text{Aldehyd}}{OCH.R} \qquad \underset{\text{Hydrazon}}{R.CH_2.NH.N:CH.R} + \underset{\text{salpetr. Säure}}{HNO_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Nitrosohydrazon.}}{R.CH_2.N(NO).N:CH.R} \longleftarrow$$

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Nitrosohydrazine unter Austritt von Wasser die flüssigen, mit Wasserdampf leicht flüchtigen, im Vakuum unzersetzt destillierbaren Benzylazide, $R.CH_2.N_3$.[1]) Diese sind merkwürdiger Weise gegen Alkalien auch beim Kochen völlig beständig, werden dagegen bei anhaltendem Erhitzen mit Säuren allmählich zersetzt; hierbei verlaufen vier verschiedene Reaktionen nebeneinander:[2])



Reaktion I stellt eine normale Verseifung des Azids dar und entspricht der früher erwähnten Hydrolyse der primären Benzylhydrazine beim Kochen mit Säuren, tritt aber bei Benzylazid selbst nur in Spuren ein, bei seinen Homologen, z. B. dem 4-Methylbenzylazid und dem 2,4-Dimethylbenzylazid, dagegen in stärkerem Maße. Die Reaktionen II und III beruhen auf der intermediären Bildung des Restes $R.CH_2.N<$ unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff; sehr bemerkenswert ist, daß die Valenzen in diesem Reste gleichzeitig in doppelter Richtung sich ausgleichen, nämlich einmal im Sinne von II unter Wanderung eines Wasserstoffatoms, sodann aber auch nach III unter Vertauschung des Stickstoffatoms und der CH_2-Gruppe, eine Umlagerung, die dem bekannten Übergange

[1]) Ber. 33, 2562 (1900).

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 428 (1901); Ber. 35, 3229 (1902).

der Säureazide in Isocyansäureester völlig analog ist.[1]) Zur Erklärung von Reaktion IV liegt es am nächsten, eine besondere Art von Hydrolyse des Benzylazids in primäres Benzylamin und Stickoxydul im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Benzylazid}}{R.CH_2.N\begin{matrix}\diagup N\\ \vdots\\ \diagdown N\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Benzylamin}}{R.CH_2.NH_2} + \underset{\text{Stickoxydul}}{O\begin{matrix}\diagup N\\ \vdots\\ \diagdown N\end{matrix}}$$

anzunehmen, um so mehr, als nach neueren Beobachtungen von Thiele[2]) die um 1 Mol. Wasser reicheren Nitrosobenzylhydrazine in der Tat in diesem Sinne zu zerfallen vermögen; indessen erwies sich das bei der Zersetzung der Azide erhaltene Gas stets als frei von Stickoxydul und enthielt außer Stickstoff nur geringe Mengen Kohlenoxyd.

Obige Zersetzungen der Benzylazide lassen sich ebensogut bei Annahme der neuerdings von Angeli[3]) und Thiele[4]) für Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide vorgeschlagenen Diazoniumformel, H.N:N⋮N bzw. R.N:N⋮N, erklären.

Die symmetrischen Dibenzylhydrazine, $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$, sind feste, einsäurige Basen; sie schmelzen niedriger als die Benzalbenzylhydrazone, aus denen sie durch weitere Reduktion hervorgehen, und sind im allgemeinen gleich diesen an der Luft nur kurze Zeit haltbar. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd wurden in einigen Fällen die Hydrazone wieder zurückerhalten, meist verlief die Oxydation aber sofort weiter unter Bildung von Hydrotetrazonen und Aldazinen; auch Pikrinsäure wirkt oxydierend, indem an Stelle der Pikrate der Dibenzylhydrazine Pikrate der Hydrazone entstehen. Wie neuerdings Thiele[5]) gezeigt hat, liefert symmetrisches Dibenzylhydrazin bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder besser mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd eine Azoverbindung, das ω-Azotoluol, das bei der Reduktion wieder in Dibenzyl-

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung dieser und verwandter Umlagerungen, Z. f. angew. Chem. **24**, 7 und 8 (1911).

[2]) Ber. **41**, 2810 (1908); Ann. Chem. **376**, 249 (1910); Ber. **44**, 2525 (1911).

[3]) R. A. L. **20**, I, 626 (1911).

[4]) Ber. **44**, 2524, 3336 (1911).

[5]) Ann. Chem. **376**, 244 (1910).

hydrazin zurückverwandelt wird und sich mit Säuren oder Alkalien leicht in Benzalbenzylhydrazon umlagert:

$$\underset{\text{symm. Dibenzylhydrazin}}{R.CH_2.NH.NH.CH_2.R} \xrightarrow{O} \underset{\omega\text{-Azotoluol}}{R.CH_2.N{:}N.CH_2.R} \xrightarrow{H_2} R.CH_2.NH.N{:}CH.R$$

Benzalbenzylhydrazon.

Danach dürfte auch in obigen Fällen der Bildung des Hydrazons diejenige der Azoverbindung vorhergehen. Besonders charakteristisch und zur Isolierung der symmetrischen Dibenzylhydrazine geeignet ist die Schwerlöslichkeit ihrer salzsauren Salze, $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R, HCl$, die bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure gleich den primären Benzylhydrazinen in Hydrazinsalz und Benzylchloride zerfallen. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid werden die Wasserstoffatome der beiden Imidogruppen durch Acetyl bzw. Benzoyl ersetzt unter Bildung beständiger, gut krystallisierender Diacylderivate, $R.CH_2.N(CO.R).N(CO.R).CH_2.R$. Von besonderem Interesse sind die in analoger Weise mit salpetriger Säure entstehenden gelben Dinitrosoverbindungen, $R.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.R$, weil diese zur Darstellung der primären Benzylhydrazine in solchen Fällen benutzt werden können, in denen bei der Reduktion der Aldazine mit Natriumamalgam keine Hydrazone, sondern nur symmetrische Dihydrazine erhalten werden. Die Dinitrosoverbindungen liefern nämlich beim Erwärmen in alkoholischer Lösung unter Verlust einer Nitrosogruppe und gleichzeitiger Oxydation Nitrosohydrazone, welche bei der Hydrolyse mit Säuren salpetrige Säure und Aldehyde abspalten und in primäre Benzylhydrazine übergehen:[1])

$$\underset{\text{Dinitrosodihydrazin}}{R.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.R} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosohydrazon}}{R.CH_2.N(NO).N{:}CH.R} \longrightarrow \underset{\text{prim. Hydrazin}}{R.CH_2.NH.NH_2} + HNO_2 + \underset{\text{Aldehyd.}}{OCH.R}$$

Eine andere interessante Umwandlung der Dinitrosoverbindungen der symmetrischen Dibenzylhydrazine hat neuerdings Thiele[2]) beobachtet; bei gelindem Erwärmen unter Luft-

[1]) Ber. **34**, 847 (1901).
[2]) Ann. Chem. **376**, 266 (1910).

abschluß verlieren dieselben 2 Mol. Stickoxyd unter Bildung von ω-Azotoluolen,

$$\underset{\text{Dinitrosodihydrazin}}{R.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.R} = \underset{\omega\text{-Azotoluol}}{R.CH_2.N{:}N.CH_2.R} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO},$$

so daß auch bei obiger Entstehung der Nitrosohydrazone durch Erhitzen in alkoholischer Lösung die Zwischenbildung eines Azokörpers anzunehmen sein dürfte, der sich sodann in ein Hydrazon umlagert, welch letzteres endlich nitrosiert wird.

Die sekundären Dibenzylamine, $(R.CH_2)_2NH$, sind niedrig schmelzende, im Vakuum unzersetzt destillierbare, einsäurige Basen. Ihre Nitrate und Nitrite sind in Wasser schwer löslich. Letztere gehen in alkoholischer Lösung beim Kochen unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Nitrosodibenzylamine über; diese lassen sich nach dem von Emil Fischer[1]) für die Reduktion der Nitrosamine zu Hydrazinen angegebenen Verfahren mit Zinkstaub und Essigsäure zu asymmetrischen Dibenzylhydrazinen[2]) reduzieren:

$$\underset{\substack{\text{Dibenzylamin-}\\\text{nitrit}}}{(RCH_2)_2NH,\,HNO_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\substack{\text{Nitroso-}\\\text{dibenzylamin}}}{(R.CH_2)_2N.NO} \xrightarrow{+2H_2} \underset{\substack{\text{asymm. Dibenzyl-}\\\text{hydrazin}}}{(R.CH_2)_2N.NH_2}.$$

Die asymmetrischen Dibenzylhydrazine, $(R.CH_2)_2N\,NH_2$, schließen sich in ihrem Verhalten den schon länger bekannten asymmetrischen Dialkylhydrazinen an. So werden sie bei Einwirkung von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul in Dibenzylamine zurückverwandelt, während daraus durch vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrabenzyltetrazone, $(R.CH_2)_2N.N{:}N.N(CH_2.R)_2$, erhalten werden. Im Gegensatz zu den isomeren symm. sek. Hydrazinen werden sie beim Kochen mit Salzsäure nicht hydrolysiert.

Durch die Untersuchungen über die Reduktion der aromatischen Aldazine sind somit eine Reihe seither nur wenig oder gar nicht bekannter Körperklassen leicht zugänglich geworden.

Im folgenden berichte ich zunächst, im Anschluß an meine früheren Mitteilungen über die Reduktion des Benzaldazins, 4-Methylbenzaldazins, 2, 4-Dimethylbenzaldazins (in alkalischer Lösung) und 2, 4, 5-Trimethylbenzaldazins (in saurer Lösung),

---

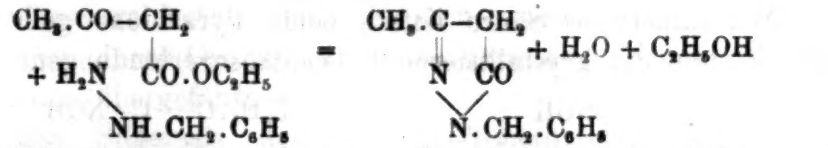
[1]) Ann. Chem. **190**, 153 (1878). [2]) Ber. **34**, 552 (1901).

über das nähere Verhalten des Benzylhydrazins, 4-Methylbenzylhydrazins, 2, 4-Dimethylbenzylhydrazins sowie des asymm. 2, 4, 5-Trimethylbenzylhydrazins; daran schließen sich Untersuchungen über die Reduktion weiterer substituierter Benzaldazine, und zwar wurden nachstehende Aldazine teils nur in alkalischer, teils auch in saurer Lösung der Reduktion unterworfen: p-Isopropylbenzaldazin, m-Chlorbenzaldazin, o- und m-Oxybenzaldazin, o-, m- und p-Methoxybenzaldazin, o-Äthoxybenzaldazin und Piperonaldazin.

Benzylhydrazin und Ketonsäureester

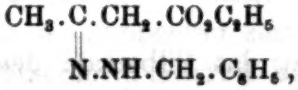
(nach Versuchen von Herrn **Franz Schneiders**).[1])

Gegen β- und γ-Ketonsäureester zeigt Benzylhydrazin das gleiche Verhalten wie Phenylhydrazin. So liefert Benzylhydrazin mit Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol in stürmischer Reaktion das erwartete 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon nach der Gleichung:

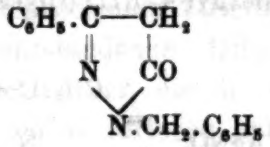


Benzylhydrazin + Acetessigester — 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das wohl zunächst entstehende Benzylhydrazon des Acetessigesters,



läßt sich dabei nicht fassen. Mit Benzoylessigester reagiert Benzylhydrazin weniger heftig, aber auch hier tritt sofort Ringschluß ein unter Bildung von 1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon,

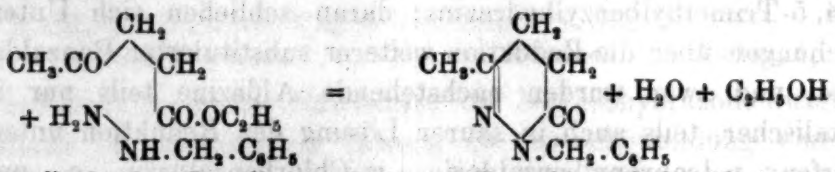


In ähnlicher Weise erhält man aus Lävulinsäureester,

---

[1]) Vgl. **Franz Schneiders**, „Über die Einwirkung von Benzylhydrazin auf Ketonsäureester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von Dr. Trenkler & Co., Leipzig.

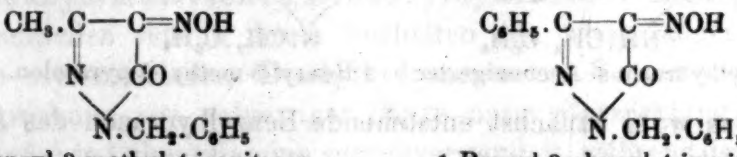
einem γ-Ketonsäureester, und Benzylhydrazin 1-Benzyl-3-methylpyridazinon:



Benzylhydrazin + Lävulinsäureester — 1-Benzyl-3-methylpyridazinon.

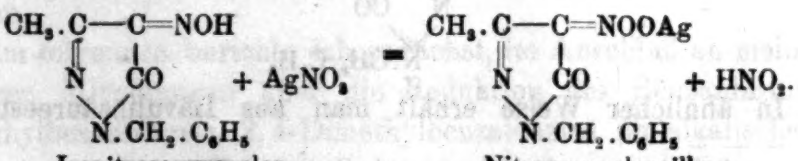
Von diesen drei Verbindungen wurde das 1-Benzyl-3-methylpyrazolon eingehend untersucht. Gleich dem von Knorr[1]) dargestellten 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist auch 1-Benzyl-3-methylpyrazolon ein äußerst reaktionsfähiger Körper, der neben ausgesprochen basischen Eigenschaften einen mindestens ebenso stark ausgeprägten sauren Charakter besitzt. Seinen basischen Charakter zeigt dieses Pyrazolon durch seine Löslichkeit in starken Säuren, mit denen es gutkrystallisierte Salze bildet. 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon hingegen zeigt einen mehr sauren Charakter, denn seine Löslichkeit in Alkalien ist bedeutend größer als diejenige in Säuren.

Mit salpetriger Säure liefern beide Pyrazolone gelb bis rot gefärbte, gut krystallisierende Isonitrosoverbindungen:



1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-pyrazolon — 1-Benzyl-3-phenyl-4-isonitroso-pyrazolon.

Bei dem Versuche, das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons darzustellen durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Isonitrosopyrazolons in Eisessig, wurde überraschenderweise infolge gleichzeitiger Oxydation das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons erhalten nach der Gleichung:

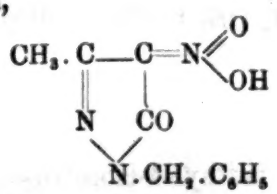


Isonitrosopyrazolon — Nitropyrazolonsilber

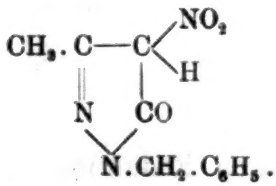
[1]) Ann. Chem. 238, 147 (1887).

Geht man aber, um die oxydierende Wirkung der hierbei frei werdenden Salpetersäure zu vermeiden, statt von dem freien Isonitrosokörper von dessen Ammoniumsalz aus, so entsteht das normale Silbersalz des Isonitrosopyrazolons.

Obiges Nitropyrazolonsilber lieferte bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff das schon äußerlich von der Isonitrosoverbindung ganz verschiedene 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolon,



bzw.



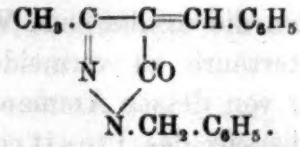
Knorr[1]) beschreibt die 4-Nitropyrazolone als Körper von stark saurem Charakter, welche hochgelb gefärbte Alkalisalze bilden. Beide Eigenschaften kommen auch dem 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolon zu. Weiter gelang es, dieses 4-Nitropyrazolon zum 4-Amidopyrazolon zu reduzieren und die Anwesenheit des letzteren durch Umwandlung in die zugehörige Rubazonsäure festzustellen. Endlich konnte das 4-Isonitrosopyrazolon durch Oxydation mit Salpetersäure in dasselbe Nitropyrazolon übergeführt werden.

Das Silbersalz des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons kondensiert sich in merkwürdiger Weise mit Anilin: 1 Mol. Silbersalz tritt mit 2 Mol. Anilin unter Wasserabspaltung zu einem ziemlich empfindlichen Produkt zusammen, das sehr leicht wieder in seine Komponenten zerfällt.

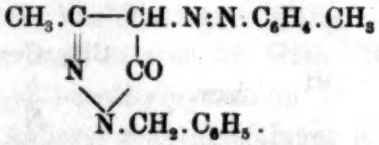
Mit Phosphorpentachlorid liefert 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Austausch der beiden Methylenwasserstoffatome gegen Chlor 1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon. Läßt man Brom auf eine Lösung des Pyrazolons in Eisessig einwirken, so erhält man das entsprechende 1-Benzyl-3-methyl-4-dibrompyrazolon. Die so entstandenen Dihalogenpyrazolone sind vollkommen indifferente Körper, die die saure wie die basische Natur des Pyrazolons selbst verloren haben.

Benzaldehyd und 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon vereinigen sich in äquimolekularen Mengen unter Abspaltung von Wasser zu dem rot gefärbten 1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,

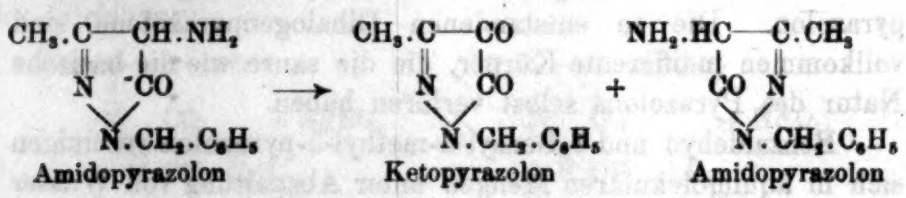
[1]) Ann. 238, 188 (1887).



Mit Diazobenzolsalzen tritt 1-Benzyl-3-methylpyrazolon zu Azofarbstoffen zusammen. So entsteht mit p-Diazotoluolsulfat in saurer Lösung das gelbe 1-Benzyl-3-methyl-4-p-azotoluolpyrazolon,



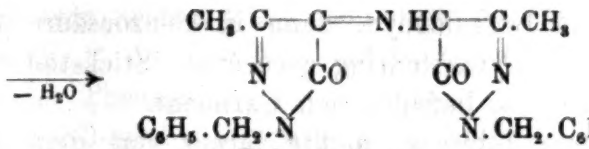
Durch Reduktion des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolons oder auch des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird 1-Benzyl-3-methyl-4-amidopyrazolon erhalten. Dieser Körper ist aber als solcher nicht zu isolieren, weil er zu empfindlich gegen Oxydationsmittel ist. Seine frisch dargestellte Lösung ist farblos, allein schon der Sauerstoff der Luft genügt, um derselben nach kurzem Stehen eine rote Farbe zu erteilen. Auch gelang es nicht, analog der von Knorr[1]) beobachteten Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzalamidopyrazolons mit Benzaldehyd das entsprechende Benzalamidopyrazolon zu gewinnen. Denn läßt man auf die frisch bereitete Lösung des Amidopyrazolons Benzaldehyd einwirken, so scheiden sich reichliche Mengen eines roten Körpers ab, der bereits ein Oxydationsprodukt, die Rubazonsäure, darstellt. Wahrscheinlich wird hierbei das Amidopyrazolon, ebenso wie die entsprechende Phenylverbindung nach Knorr[2]), zunächst zu einem Ketopyrazolon oxydiert, welch letzteres sofort mit einem Molekül noch unveränderten Amidopyrazolons unter Austritt von Wasser zur Rubazonsäure zusammentritt:



Amidopyrazolon — Ketopyrazolon — Amidopyrazolon

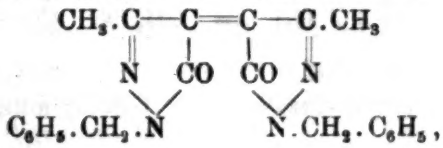
[1]) Ann. Chem. 238, 191 (1887).

[2]) Ebenda 189.



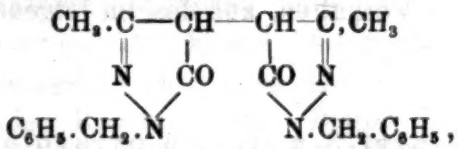
Rubazonsäure

Beim Kochen des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons mit wäßriger Eisenchloridlösung wird dasselbe unter Zusammentritt zweier Pyrazolonkerne zu einem blauen Farbstoff, dem Pyrazolblau des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons,



oxydiert.

Durch gelindere Oxydation mittels Phenylhydrazin, das dabei selbst zu Anilin und Ammoniak reduziert wird, entsteht 4-Bis-1-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



ein weißes krystallinisches Pulver, das leicht zu dem oben erwähnten Pyrazolblau oxydierbar ist. 1-Benzyl-3-methylpyrazolon verhält sich somit ganz analog dem von Knorr[1]) ausführlich untersuchten phenylierten Pyrazolon.

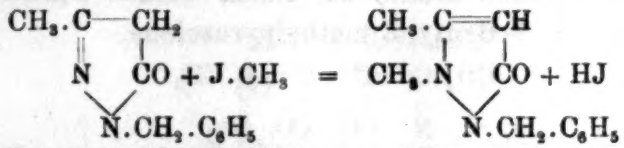
Durch Einwirkung der drei Sauerstoffatomen entsprechenden Menge Kaliumpermanganat wurde aus 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon eine amorphe Säure erhalten, die sich durch Umkrystallisieren nicht weiter reinigen ließ; die Analyse des Silbersalzes deutete darauf hin, daß hier ebenfalls zunächst zwei Pyrazolonkerne zusammengekettet und dann vielleicht eine Methylgruppe oxydiert worden ist. Jedenfalls entsteht unter diesen Bedingungen keine Brenztraubensäure, deren Auftreten man nach den Untersuchungen von v. Rothenburg[2]) über das Verhalten des 3-Methylpyrazolons hätte erwarten können. Durch vollständige Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung wird die Benzylgruppe abgespalten und

[1]) Ann. Chem. 238, 155 (1887).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 39 (1895).

geht zuerst in Benzaldehyd, dann in Benzoesäure über; zugleich wird der Pyrazolonring gesprengt: Stickstoff entweicht, und in der Lösung befindet sich Carbonat.

Besonderes Interesse mußte ferner das dem Antipyrin entsprechende Derivat des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons beanspruchen. Dieses entsteht durch Erhitzen des Pyrazolons mit Jodmethyl nach der Gleichung

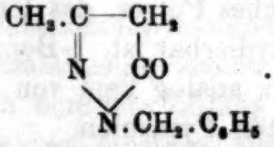


1-Benzyl-3-methylpyrazolon — 1-Benzylantipyrin

und bildet eine wasserlösliche, schön krystallisierende Verbindung, deren Eigenschaften sich sehr eng an diejenigen des gewöhnlichen Antipyrins anschließen.

In physiologischer Beziehung zeigt 1-Benzylantipyrin ein recht interessantes Verhalten, auf das im folgenden näher eingegangen werden soll.

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



6,5 g reiner, im Vakuum destillierter Acetessigester und 6,1 g reines, frisch bereitetes Benzylhydrazin[1]) werden unter Kühlung mit Wasser langsam zusammengebracht. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt bald zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse. Kühlt man nicht, so erhitzt sich das Gemisch momentan bis zum Sieden, während es gleichzeitig fest wird. Das Produkt ist dann aber weit weniger rein; es ist schmierig und die Ausbeute viel schlechter. Am besten digeriert man die bei guter Kühlung erhaltene Krystallmasse gleich mit Äther, saugt ab und wäscht noch wiederholt mit Äther nach. Auf diese Weise erhält man ein rein weißes, krystallinisches Präparat vom F. P. 175°—176°. Das zur Analyse verwandte

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 95 (1900); Wohl und Oesterlin, Ber. 33, 2739 (1900).

Produkt wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte aber denselben F. P. 175°—176°. Ausbeute an Rohprodukt: bis zu 76% der Theorie.

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon ist unlöslich in Äther und sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol. Am besten läßt es sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in feinen, seidenglänzenden Kryställchen aus, die einen etwas salzigen Geschmack besitzen.

I. 0,1717 g gaben 0,4402 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.
0,1493 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 753 mm.
II. 0,1567 g gaben 20,9 ccm N bei 20° und 757,5 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$ (188,2):	Gefunden: I.	II.
C	70,15	69,92	— %
H	6,43	6,49	— „
N	14,92	14,94	15,13 „ .

Das Pyrazolon ist gegen hohe Temperaturen sehr beständig. Bei einem Druck von 14 mm destilliert es bei 192° bis 194° unzersetzt über; das Destillat erstarrt sofort zu einer reinweißen Krystallmasse. Blaues Lackmuspapier wird durch das Pyrazolon lebhaft gerötet. Durch Zusatz von kalter verdünnter Eisenchloridlösung entsteht eine Braunfärbung, während beim Kochen mit Eisenchloridlösung Oxydation zu Pyrazolblau stattfindet.

Die Substanz löst sich leicht in Natronlauge. Die mit der berechneten Menge Natron hergestellte Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Fällungen. Es wurden auf diese Weise erhalten: das Kobaltsalz als hellblauer amorpher Niederschlag, das schwarzbraune Kupfersalz, das hellgrüne Nickelsalz und das Silbersalz, das schmutziggrau ausfiel und sofort braunschwarz wurde. Diese Salze sind in Wasser fast unlöslich und zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser; besonders das Kupfersalz und das Silbersalz sind sehr leicht zersetzlich.

1-Benzyl-3-methylpyrazolon ist auch in Essigsäure, wie in Mineralsäuren leicht löslich. Das salzsaure Salz gewinnt man durch Auflösen des Pyrazolons in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man es in schönen, glänzenden Prismen, die bei 120° schmelzen.

Bei dieser Gelegenheit möge die eigentümliche Oxydation des Benzylhydrazins zu Benzalbenzylhydrazon beim Stehen an der Luft nach gütiger Privatmitteilung von Herrn August Darapsky kurz beschrieben werden:

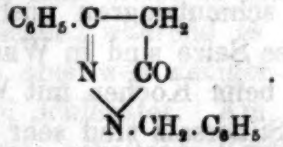
5,1 g frisch dargestelltes Benzylhydrazin wurden auf einem großen Uhrglase an der Luft stehen gelassen. Aus der Flüssigkeit, die langsam, aber anhaltend Gasbläschen entwickelte, schied sich allmählich eine blättrige, krystallinische Substanz aus. Nach mehreren Wochen wurde die Masse mit etwas eiskaltem Alkohol versetzt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Blätter schmolzen gegen 70°, wurden an der Luft bald schmierig und zeigten alle Eigenschaften des Benzalbenzylhydrazons. Ihre Menge betrug 1,2 g entsprechend 27%. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz mittels salpetriger Säure in Nitrosobenzalbenzylhydrazon übergeführt; dieses zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen F. P. 89° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2135 g gaben 33,1 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):	Gef.:
N	17,57	17,67%.

Offenbar übt bei dieser merkwürdigen Umwandlung des Benzylhydrazins die unveränderte Base auf das entstehende, als solches an der Luft nicht beständige Hydrazon eine Art von Schutzwirkung aus, indem sie allein den Sauerstoff abfängt und dadurch das gebildete Hydrazon vor Zersetzung bewahrt.

1-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon,



6,1 g Benzylhydrazin und 9,6 g durch Destillation im Vakuum gereinigter Benzoylessigester werden miteinander vermischt. Die Mischung erwärmt sich langsam, dann tritt Trübung ein; es beginnt die Abscheidung fester Krystalle, bis endlich die ganze Masse erstarrt. Kühlung ist nicht erforderlich, es empfiehlt sich vielmehr, die Reaktion durch mäßiges

Erwärmen einzuleiten. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit Äther digeriert, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Man erhält so ein krystallinisches, rein weißes Pulver vom F. P. 204°—205°. Ausbeute 9,1 g, entsprechend 78 %.

1-Benzyl-3-phenylpyrazolon unterscheidet sich vom 1-Benzyl-3-methylpyrazolon durch seine geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther; schwer löslich in Chloroform und Benzol. Aus Benzol krystallisiert der Körper in feinen, weißen Nadeln. Besser läßt er sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Von Eisessig wird das Pyrazolon sehr leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. gleich dem des Rohprodukts: 204°—205°.

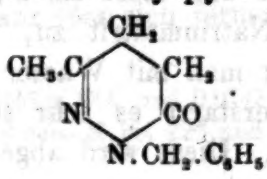
0,1916 g gaben 0,5377 g CO_2 und 0,0947 g H_2O.
0,1532 g gaben 15 ccm N bei 16° und 768 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$ (250,19):	Gef.:
C	76,74	76,54 %
H	5,64	5,53 „
N	11,22	11,49 „.

In kalter konzentrierter Salzsäure ist das Pyrazolon unlöslich, selbst beim Erwärmen ist es darin nur wenig löslich. Dagegen löst verdünnte warme Salzsäure den Körper leichter auf. Es scheint also der Körper ein in konzentrierter Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorat zu bilden. Verdünnte Natronlauge löst 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon leicht zu seinem Natronsalz, welches mit Schwermetallsalzen Fällungen gibt; das Kupfersalz fällt z. B. grün aus.

Infolge der Unlöslichkeit dieses Pyrazolons in Wasser bleibt die für andere Pyrazolone charakteristische Braunfärbung beim Versetzen mit Eisenchloridlösung gänzlich aus. Auch liefert 1-Benzyl-3-methylpyrazolon durch Kochen mit Eisenchlorid kein Pyrazolblau.

1-Benzyl-3-methylpyridazinon,



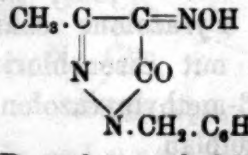
6 g Benzylhydrazin werden mit 7,1 g reinem, im Vakuum destillierten Lävulinsäureäthylester zusammengebracht. Die Mischung erwärmt und trübt sich. Sie wird, um die Reaktion zu beschleunigen, auf dem Wasserbade erhitzt. Man bemerkt hierbei deutlich die Abscheidung von Wassertropfen, die langsam abdestillieren. Der sich abspaltende Alkohol wurde als Jodoform nachgewiesen. Nach etwa ein- bis zweistündigem Erhitzen evakuiert man zweckmäßig das Gefäß und erhitzt dasselbe noch einige Zeit lang auf 100°, um Wasser und Alkohol vollständig zu entfernen. Kühlt man nun mit Eis ab und läßt über Nacht im Vakuumexsiccator stehen, so erstarrt der ganze Inhalt zu einem festen Krystallkuchen. Dieser wird auf Ton abgepreßt. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 55°.

1-Benzyl-3-methylpyridazinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform. In heißem Ligroin ist es ebenfalls leicht löslich, jedoch schwer löslich in kaltem. Die Substanz ist ferner in Alkalien löslich, in verdünnter Salzsäure dagegen unlöslich. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin werden schöne, farblose, prismatische Nadeln erhalten, die nach den Enden zugespitzt sind und bei 56°—57° schmelzen.

0,2445 g gaben 0,6364 g CO_2 und 0,1496 g H_2O.
0,1561 g gaben 19,6 ccm N bei 22° und 756,5 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{14}ON_2$ (202,19):	Gef.:
C	71,22	71,00 %
H	6,98	6,84 „
N	13,89	14,09 „.

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon,



Löst man 4 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon in stark verdünnter Salzsäure auf und setzt ca. 2 g, etwas mehr als die berechnete Menge, Natriumnitrit zu, so scheidet sich ein dunkles Öl ab. Kühlt man mit Wasser und reibt das Öl mit einem Glasstab, so erstarrt es sehr schnell zu einer schön gelben Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, zerkleinert, mit

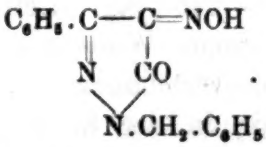
Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 151°—152°. Ausbeute: 95—97 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon ist in heißem Alkohol in fast jedem Verhältnis löslich, etwas schwerer in kaltem Alkohol. In heißem Benzol und Eisessig löst es sich ebenfalls. Der Körper krystallisiert am leichtesten und schönsten aus verdünntem Alkohol, läßt sich aber auch aus sehr viel heißem Wasser umkrystallisieren. Man erhält so schöne, gelbe Nadeln oder Prismen, die bei 152°—152,5° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Substanz lebhaft unter gelindem Verpuffen.

0,1813 g gaben 0,4048 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.
0,1780 g gaben 30,2 ccm N bei 18° und 755 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N_3$ (217,20):	Gef.:
C	60,77	60,89 %
H	5,11	5,39 „
N	19,39	19,38 „ .

1-Benzyl-3-phenyl-4-isonitrosopyrazolon,

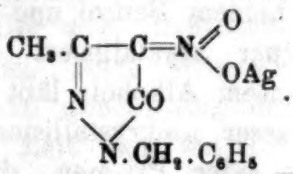


1 g 1-Benzyl-3-phenylpyrazolon wird in Eisessig in der Wärme gelöst, mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt und gelinde erwärmt. Sofort tritt intensive Rotfärbung ein. Setzt man nun Wasser hinzu, so fällt das Isonitrosopyrazolon in dunkelgelben Flocken vom F. P. 157° aus. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so prachtvoll tiefrot gefärbte Nadeln vom F. P. 161°—162°. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin, sowie in heißem Alkohol, aber fast unlöslich in Wasser. Die Substanz löst sich ferner in verdünntem Alkali und in Ammoniak.

0,1776 g gaben 0,4457 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,1213 g gaben 16,6 ccm N bei 22° und 756 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_8$ (279,22):	Gef.:
C	68,76	68,44 %
H	4,69	4,68 „
N	15,09	15,34 „ .

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilber,



Lösungen des 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolons in verd. Essigsäure lieferten mit Silbernitrat bald gelbe, bald orangerote oder ganz rote Niederschläge, je nachdem das Silbernitrat in der Wärme oder in der Kälte einwirkte, oder die Konzentration der Lösungen geändert wurde. Es gelang nicht, ein einheitliches Produkt zu erzielen; die Körper wechselten stets in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung. Oft erlitten die so erhaltenen Silbersalze beim Umkrystallisieren aus Eisessig eine Zersetzung; die Lösung färbte sich dabei dunkler, es entwickelten sich Stickoxyde, und schließlich schied sich ein grauer, unlöslicher Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 245°—246° lag. Letzterer wird auf Grund vieler Versuche auf folgende Weise am besten dargestellt.

6,6 g der Isonitrosoverbindung werden in einem großen Überschuß von Eisessig in der Siedehitze gelöst und 5,2 g Silbernitrat in der gleichen Gewichtsmenge Wasser langsam zugefügt. Schon nach Zusatz weniger Tropfen Silbernitrat färbt sich die gelbe Lösung plötzlich tief dunkelrot. Zugleich tritt eine deutlich wahrnehmbare Entwicklung von Stickoxyden auf, die eine ziemliche Zeit fortdauert, während gleichzeitig ein weißlich grauer Körper sich abscheidet. Die breiige Masse wird noch eine Zeit lang erhitzt, wobei sich fortwährend noch braune Dämpfe entwickeln. Dann wird abgesaugt und von neuem mit Eisessig erhitzt; auch jetzt sind noch Stickoxydgase deutlich wahrnehmbar. Der Körper wird schließlich auf einer Nutsche gesammelt, mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Rohprodukt kann nicht unzersetzt umkrystallisiert werden. Es läßt unter dem Mikroskop kleine, wohl ausgebildete, helle

Nadeln erkennen, deren Zersetzungspunkt zwischen 245° und 246° liegt.

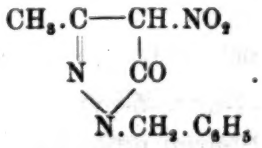
I. 0,2414 g gaben 0,3448 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,1927 g gaben 21,6 ccm N bei 21,5° und 748 mm.
0,3054 g gaben beim Glühen 0,0968 g Ag.

II. 0,2598 g gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
0,2443 g gaben 27 ccm N bei 20° und 751 mm.
0,1526 g gaben beim Glühen 0,0487 g Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_3Ag$ (340,13):	Gefunden: I.	II.
C	38,81	38,95	38,89 %
H	2,96	3,30	3,26 „
N	12,38	12,50	12,43 „
Ag	31,73	31,70	31,91 „ .

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilber ist in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; nur siedender Eisessig löst ganz geringe Mengen auf. Anilin dagegen, ebenso Ammoniak lösen den Körper leicht, allein beim Abkühlen krystallisieren Verbindungen mit Anilin bzw. Ammoniak aus.

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon,



A. Darstellung aus Isonitrosopyrazolon: 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon wird in wenig Eisessig suspendiert und dann tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Unter Entwicklung von salpetriger Säure ist nach kurzer Zeit die anfangs stark gelbrot gefärbte Lösung fast völlig farblos geworden. Verdünnt man jetzt mit Wasser, so fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert und aus Alkohol in kleinen Nadeln erhalten.

B. Darstellung aus Nitropyrazolonsilber: 5 g 1-Benzyl-3-methyl-4-nitropyrazolonsilber werden in warmem Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Silbersalz färbt sich sehr bald schwarz. Nach einiger Zeit wird der Alkohol abfiltriert, während zum Niederschlag eine neue Menge Alkohol gegeben und von neuem Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Schließlich wird vom Schwefelsilber ab-

gesaugt und letzteres mit heißem Alkohol ausgelaugt. Sämtliche alkoholischen Filtrate vereinigt man, kocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, und dampft endlich ein, bis aus der gelblich gefärbten Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper sich abzuscheiden beginnt. Durch Umkrystallisieren aus Weingeist erhält man schöne, farblose Nadeln.

Die auf beiden Wegen gewonnenen Nitropyrazolone erwiesen sich als völlig identisch; sie bilden Säulen, welche in der Prismenzone eine deutliche Streifung aufweisen. Beide schmelzen bei 144°—145° unter lebhafter Zersetzung und lösen sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe. Sie reagieren auf feuchtes blaues Lackmuspapier deutlich sauer. Aus nach beiden Methoden dargestellten Proben wurde die charakteristische Rubazonsäure erhalten.

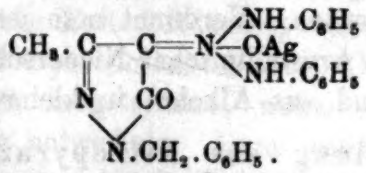
Zur Analyse wurde Nitropyrazolon verwendet, welches nach B. aus dem Silbersalz gewonnen war.

0,2694 g gaben 0,5565 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.
0,1456 g gaben 23,4 ccm N bei 21° und 757,5 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233,20):	Gefunden:
C	56,61	56,34 %
H	4,75	4,62 „
N	18,06	18,14 „ .

1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon ist in Wasser nur spurenweise löslich, in Säuren unlöslich. In Alkohol oder Eisessig ist es in der Hitze sehr leicht löslich. Es löst sich auch in Äther und Benzol, dagegen nur schwer in heißem Ligroin.

Kondensationsprodukt des 1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilbers mit Anilin.



Dieser merkwürdige Körper entsteht beim Versuch, obiges Nitropyrazolonsilber aus Anilin umzukrystallisieren. Das Silbersalz löst sich in warmem Anilin unter Trübung (Wasserabspaltung) auf. Aus der durch trockenes Papier filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein schön gelb gefärbter Körper in feinen, haarförmigen Krystallen aus. Diese

werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Versucht man dagegen zur Entfernung des Anilins mit Alkohol auszuwaschen, so ändert sich die Farbe; das helle Gelb wird schmutzig. Kocht man die Krystalle mit Alkohol, so wird das Anilin wieder abgespalten; die gelbe Substanz nimmt wieder graue Farbe an und zeigt danach den F. P. 240° des oben beschriebenen Nitropyrazolonsilbers. Bei erneuter Behandlung mit Anilin geht der graue Körper wieder in das gelbe Kondensationsprodukt über. Auch durch Kochen mit Wasser wird das Anilin und zwar noch leichter und vollständig wieder abgespalten. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich. Bei der Analyse wurden etwas zu wenig Stickstoff und zu viel Silber gefunden.

I. 0,1784 g gaben 21 ccm N bei 17° und 753 mm.
0,1395 g hinterließen beim Glühen 0,0300 g Ag.
II. 0,1615 g hinterließen beim Glühen 0,0348 g Ag.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N_8Ag$ (508,3):	Gefunden: I.	II.
N	13,81	13,47	— %
Ag	21,23	21,50	21,54 „ .

1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolonammonium.

Hinterbleibt beim Verdunsten der tiefroten Lösung von 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon in Ammoniak im Vakuum als gelbes Pulver. F. P. 175°—176°. Beim Versuch, das Ammoniumsalz aus siedendem Alkohol umzukrystallisieren, entweicht deutlich Ammoniak. Auch das exsiccatortrockene Salz hat bereits Ammoniak verloren. Es ist nunmehr in Wasser schwer löslich; setzt man aber ein paar Tropfen Ammoniak hinzu, so löst es sich leicht wieder auf.

0,1398 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_4$ (234,27):	Gefunden:
N	23,97	21,97%.

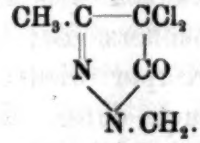
1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolonsilber.

Man löst obiges Ammoniumsalz in heißem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, auf und versetzt die heiße Lösung mit überschüssigem Silbernitrat. Das Silbersalz fällt sofort als rotbraunes, unlösliches Pulver aus. Zu seiner Reinigung konnte dasselbe nur mit viel Wasser und dann mit Alkohol gewaschen werden. Braunes, amorphes Pulver, welches sich bei 179° vollständig zersetzt und bei schnellem Erhitzen verpufft. Löslich in Eisessig, dagegen unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin, Äther und Chloroform.

I. 0,1323 g gaben beim Glühen 0,0438 g Ag.
II. 0,1561 g gaben beim Glühen 0,0515 g Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2Ag$ (324,13):	Gefunden: I.	II.
Ag	33,30	33,11	32,99 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dichlor-5-pyrazolon,



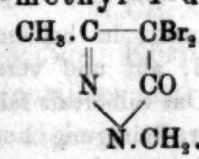
2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 5 g Phosphorpentachlorid in einem trockenen Kolben erhitzt. Nachdem unter lebhaftem Aufschäumen die Salzsäure entwichen ist, bleibt eine ölige Masse zurück. Diese gießt man sofort in Wasser, wo sie bald erstarrt, während sich das entstandene Phosphortrichlorid mit Wasser umsetzt. Die feste Krystallmasse wird abgepreßt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Erhalten: 2,5 g Rohprodukt. Zur Reinigung kann man dasselbe der Destillation mit Wasserdampf unterwerfen; 1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon geht hierbei als Öl über, das meist schon im Kühler zu feinen, weißen Krystallen erstarrt. Oder man versetzt die heiße alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit kaltem Wasser und gewinnt so schöne, weiße, glänzende Blättchen vom F. P. 59°—61°.

0,2226 g gaben nach Carius 0,2486 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$ (257,06):	Gefunden:
Cl	27,58	27,61 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform. Natronlauge und Alkalicarbonate vermögen ebensowenig wie verdünnte Mineralsäuren den Körper zu lösen.

1-Benzyl-3-methyl-4-dibrom-5-pyrazolon,



Kann wie das Dichlorid durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Pyrazolon oder einfacher mittels Brom in folgender Weise dargestellt werden:

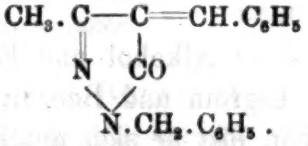
Man löst 4 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon in kaltem Eisessig und fügt 7 g Brom langsam hinzu. Im Anfang wird die Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt. Man erhitzt sodann etwa $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad und kocht kurze Zeit. Das Dibromid wird durch Wasser aus der Eisessiglösung als bald erstarrendes Öl gefällt. Die Krystalle werden abgepreßt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Kali von überschüssigem Brom völlig befreit. Ausbeute: 6 g Rohprodukt. Man kann dasselbe durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen, wobei das übergehende Öl schon im Kühler erstarrt. Bequemer ist es indessen, die Substanz aus Ligroin umzukrystallisieren. Man erhält so derbe Kryställchen, welche einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Alkohol ist zum Krystallisieren weniger geeignet, da sich die alkoholische Lösung immer schwach blau färbt und die abgeschiedenen Krystalle, wenn auch nur unbedeutend, gefärbt erscheinen.

0,2596 g gaben nach Carius 0,2832 g AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2Br_2$ (346,08):	Gefunden:
Br	46,21	46,42 %.

1-Benzyl-3-methyl-4-dibrompyrazolon ist in Ligroin und Alkohol in der Hitze bedeutend leichter löslich als in der Kälte. In Eisessig, Benzol, Chloroform und Äther ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser aber vollständig unlöslich. F. P. 81°—83°.

1-Benzyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolon,



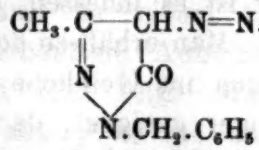
2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 1,1 g Benzaldehyd in einem Kölbchen im Ölbad erhitzt. Die Masse wird schon unter 100° flüssig und färbt sich allmählich tiefrot. Bei höherer Temperatur entweichen Wasserdämpfe. Man setzt das Erhitzen zweckmäßig mehrere Stunden lang fort und steigert dabei die Temperatur langsam auf 140°—150°. Die Masse wird zähe und dickflüssig und erstarrt beim Erkalten sogleich glasig. Man kocht nun das Produkt einige Zeit mit Alkohol aus. Die schön rot gefärbte Lösung wird zur Krystallisation

eingedampft. Die so erhaltenen, prachtvoll rot gefärbten Kryställchen vom F. P. 111°—112° werden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung in Ligroin scheidet sich die Substanz in derben, langen Nadeln ab. In Äther, Alkohol und Benzol ist sie in der Wärme leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,1618 g gaben 14,6 ccm N bei 15° und 747,5 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}ON_2$ (276,2):	Gefunden:
N	10,17	10,34 %

1-Benzyl-3-methyl-4-azo-p-toluol-5-pyrazolon,



5 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis eine wäßrige Lösung von 5,7 g p-Diazotoluolsulfat langsam und unter stetem Umrühren hinzugefügt, worauf sich der Azokörper allmählich abscheidet. Zur völligen Ausfällung wird die Lösung mit Wasser verdünnt und ruhig hingestellt. Man kann aber auch die Substanz durch vorsichtige Neutralisation der sauren Lösung abscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig werden feine, gelbe, verfilzte Nädelchen erhalten, welche bei 123°—124° schmelzen.

0,1650 g gaben 26,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_4$ (306,3):	Gefunden:
N	18,33	18,13 %

Der Farbstoff ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwerer in Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Wasser. In verdünnten Alkalien löst er sich mit intensiv gelber Farbe. Auch von konzentrierten Mineralsäuren wird er leicht mit gelber Farbe aufgenommen; die saure Lösung färbt Seide gelb.

Reduktion von 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

(1-Benzyl-3-methyl-4-amido-5-pyrazolon.)

I. 5 g 1-Benzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon werden in 30 ccm Eisessig, der mit etwa 5—10 ccm Wasser verdünnt

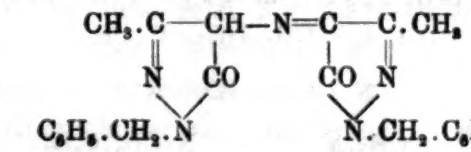
ist, gelöst und die kochende gelbrote Lösung mit dem Anderthalbfachen bis Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Im Anfang wird die Flüssigkeit etwas tiefer rot, dann aber wieder heller und endlich ganz farblos. Man filtriert alsdann vom Zinkstaub ab und wäscht letzteren mit Eisessig nach. Das im Filtrat enthaltene Amidopyrazolon läßt sich nicht isolieren. Nach kurzem Stehen an der Luft färbt sich die Lösung rot, und nach einiger Zeit kann man in derselben die Bildung von Rubazonsäure wahrnehmen. Letztere war leicht an ihrem Schmelzpunkt zu erkennen.

Es wurde nunmehr versucht, das zunächst gebildete Amidopyrazolon in Form seiner Benzalverbindung zu fassen.

II. Zu der aus 5 g Isonitrosopyrazolon nach I. frisch dargestellten Lösung des Amidopyrazolons wurden 2,5 g Benzaldehyd zugefügt. Es trat sogleich Rotfärbung ein. Die Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, um den entstandenen Körper auszufällen. Da sich aber nichts abschied, so wurde die essigsaure stark verdünnte Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine ölige, stark rot gefärbte Masse, aus welcher nach mehrtägigem Stehen sich lange, feine, haarförmige Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Diese erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch ihren F. P. von 160°—161°, die charakteristische Krystallform und die Violettfärbung mit Ammoniak als Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons.

Bei einem zweiten Versuch wurde die aus 5 g Isonitrosopyrazolon erhaltene essigsaure Lösung des Amidopyrazolons 2 Stunden lang mit 2,5 g Benzaldehyd am Rückflußkühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser schieden sich dicke, rote Flocken ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden und sich durch Schmelzpunkt und Krystallform ebenfalls als Rubazonsäure zu erkennen gaben.

Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons,



1-Benzyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon wird, wie oben angegeben, mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und die farblos gewordene Lösung des Amidopyrazolons mit Eisenchlorid versetzt. Die Rubazonsäure scheidet sich sofort in roten, sehr voluminösen Flocken aus; man fügt so lange Eisenchloridlösung hinzu, bis alles ausgefällt ist. Der prachtvoll rot ge-

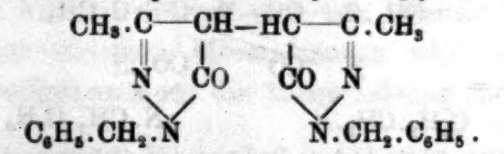
färbte Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Rohprodukt stellt nach dem Trocknen eine aus filzigen, haarförmigen Nadeln bestehende Masse dar. Dasselbe wurde zur Reinigung zuerst in Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und dann wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Rubazonsäure stets in roten Flocken, die sich unter dem Mikroskop als lange, haarförmige Krystallgebilde erweisen. Die Farbe des reinen Körpers ist ein schönes, helles Rot (Zinnoberrot). F. P. 160°—161°.

I. 0,2237 g gaben 0,5582 g CO_2 und 0,1083 g H_2O.
0,1201 g gaben 19,5 ccm N bei 18° und 746 mm.
II. 0,1288 g gaben 20,4 ccm N bei 16° und 757,5 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N_5$ (387,36):	Gefunden: I.	II.
C	68,15	68,05	— %
H	5,46	5,42	— „
N	18,12	18,32	18,31 „ .

Die Rubazonsäure des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht löslich, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Verdünnte Alkalien lösen die Substanz mit prachtvoll violetter Farbe auf, noch leichter und mit noch schönerer und tieferer Farbe Ammoniak. In Hydrazinhydrat ist die Rubazonsäure schwerer löslich als in Ammoniak; das Diammoniumsalz ist ebenfalls prachtvoll violettrot, aber ein wenig heller gefärbt als das Ammoniumsalz. Beim Verdunsten der wäßrigen ammoniakalischen Lösung im Vakuumexsiccator bleibt nur Rubazonsäure zurück.

4-Bis-1-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



2 g 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 3 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt. Das Pyrazolon löst sich bald auf, und nach kurzer Zeit entwickeln sich Dämpfe, die durch Geruch und Reaktion auf Lackmuspapier leicht als Ammoniak erkannt werden. Nach ungefähr einstündigem Kochen wird der Inhalt des Kolbens zum größten Teil fest.

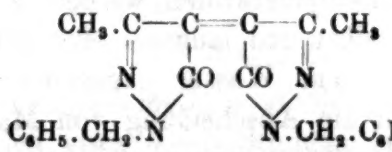
Man erhitzt nun noch einige Zeit lang weiter und zieht dann das überschüssige Phenylhydrazin und das gebildete Anilin mit wenig warmem Alkohol aus. Beim Absaugen hinterbleibt das Bispyrazolon als weißes, scheinbar amorphes Pulver. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, schneeweiße Nadeln, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt.

0,2624 g gaben 0,6760 g CO_2 und 0,1377 g H_2O.
0,1471 g gaben 19,4 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374,33):	Gefunden:
C	70,53	70,26 %
H	5,92	5,87 „
N	15,00	14,98 „ .

4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon zeigt beim Reiben mit Glas stark elektrische Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Eisessig, in Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol so gut wie unlöslich. Säuren wie auch Alkalien lösen die Substanz leicht auf. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von salpetriger Säure geht das Bispyrazolon schon in der Kälte in Pyrazolblau über; Eisenchlorid und Platinchlorid bewirken diese Oxydation erst bei Siedehitze.

1-Benzyl-3-methylpyrazolblau,



Man löst 1,5 g 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon in möglichst wenig konzentrierter Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 150 ccm Wasser und setzt 2 g Natriumnitrit in 5—10 ccm Wasser hinzu. Diese Mischung wird langsam in etwa 200 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:20) eingegossen. Sofort beginnt eine Entwicklung von Stickoxyden, während sich die Flüssigkeit blau färbt. Bald darauf fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, wiederholt mit Wasser dekantiert, abgepreßt und getrocknet. Zur Reinigung wird das schwarzblaue Pulver entweder in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt oder aus Äther umkrystallisiert.

0,2088 g gaben 0,5417 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.
0,2157 g gaben 28,8 ccm N bei 18° und 759,5 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_4$ (372,31):	Gefunden:
C	70,91	70,76 %
H	5,41	5,28 „
N	15,08	15,33 „ .

Das Pyrazolblau des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Aus Äther erhält man Aggregate feiner, fast schwarzer Nädelchen, welche bei 142°—144° schmelzen. Die Lösungen des Pyrazolblaus haben dunkelviolettblaue Farbe. In kochendem Alkohol löst es sich unter Entfärbung auf; aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon aus. Es ist unbeständiger als 1-Phenyl-3-methylpyrazolblau[1]): Während letzteres sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und nur beim Kochen zersetzt wird, wird Benzylpyrazolblau schon durch kalte Schwefelsäure angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure und kochende Alkalien zerstören den Farbstoff ebenfalls.

Verhalten des 1-Benzyl-3-methylpyrazolons gegen Permanganat in alkalischer Lösung.

4 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon werden in 2 g Ätznatron und wenig Wasser gelöst und langsam eine Lösung von 6,7 g Permanganat in 120 ccm Wasser zugegeben. Unter Grünfärbung beginnt bald die Abscheidung von Mangansuperoxyd. Nachdem alles Permanganat eingetragen ist, zeigt die Lösung eine grüne Farbe, die nach etwa einstündigem Stehen wieder verschwindet. Man saugt die Flüssigkeit von dem Braunstein ab und säuert mit Salzsäure an. Es fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgepreßt, ausgewaschen und getrocknet wird. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt dieses Rohprodukt nicht. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther. Aus allen diesen Lösungsmitteln fällt der Körper immer in Öltropfen aus, welche niemals krystallinisch wieder erstarren. Die Substanz löst sich in Alkalien und in

[1]) Knorr, Ann. Chem. 238, 173 (1887).

Soda auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Körpers in möglichst wenig Ammoniak schied sich ein weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag ab, der, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 185°—189° schmolz.

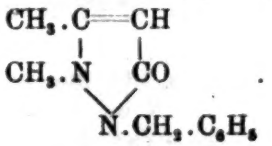
I. 0,1087 g gaben beim Glühen 0,0212 g Ag, entspr. 19,50 % Ag.
II. 0,1459 g gaben beim Glühen 0,0251 g Ag, entspr. 17,20 % Ag.

Berechnet für 1-Benzylpyrazolon-3-carbonsaures Silber,
$C_{11}H_9O_3N_2Ag$ (325,02): Ag 33,21 %.

Berechnet für 4-Bis-1-benzyl-3-methylpyrazolon-3-carbonsaures Silber,
$C_{22}H_{19}O_4N_4Ag$ (511,11): Ag 21,12 %.

Wendet man statt der berechneten Menge Permanganat einen Überschuß an und oxydiert so lange, bis die rote Farbe bleibt, so bemerkt man auch das Auftreten von Benzaldehyd. Gleichzeitig erfolgt deutliche Stickstoffentwicklung. Der Überschuß an Permanganat wurde mit etwas Alkohol weggenommen und die alkalische Flüssigkeit vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern unter Kohlendioxydentwicklung nur Benzoesäure.

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon
(1-Benzylantipyrin),



Je 5 g 1-Benzyl-3-methylpyrazolon, Methylalkohol und Jodmethyl werden etwa 4—5 Stunden lang im Bombenrohr auf 100°—110° erhitzt. Die braune Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure entfärbt, der überschüssige Methylalkohol abdestilliert, und aus dem schmierigen, übelriechenden Rückstand mit sehr konzentrierter Kalilauge die Base ölig abgeschieden. Man extrahiert dieselbe mit Benzol oder Chloroform. Die benzolische Lösung hinterläßt beim Verdampfen eine krystallinische, noch etwas schmierige Masse, die man auf einem Tonteller abpreßt. Man löst den Körper in reinem Benzol wieder auf, trocknet die Lösung mit Ätzkali, dampft das überschüssige Benzol ab, und erhält so weiße Krystallflitterchen, die noch einmal aus trockenem Benzol umkrystallisiert werden. Die hygroskopischen Krystalle verlieren im Vakuum ihren

Glanz und schmelzen bei 84°—86°. Ausbeute: ungefähr 60%. Zur Analyse wurde die Substanz in einem geschlossenen Wägeröhrchen abgewogen.

I. 0,2872 g gaben 0,7485 g CO_2 und 0,1849 g H_2O.
0,2390 g gaben 29,6 ccm N bei 20° und 760 mm.
II. 0,3104 g gaben 0,8094 g CO_2 und 0,2013 g H_2O.
0,2131 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_2$ (202,19):	Gefunden: I.	II.
C	71,22	71,08	71,12 %
H	6,98	7,20	7,25 „
N	13,89	14,11	14,04 „ .

Läßt man die wasserfreie Verbindung kurze Zeit an der Luft liegen, so nimmt sie sehr schnell Wasser auf, während sich der Schmelzpunkt erhöht. Unterläßt man das Trocknen der Benzollösung mit Kali oder krystallisiert man die Substanz aus Wasser um, so erhält man eine wasserhaltige Verbindung vom F. P. 102°—103°. Dieselbe krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser in kleinen Prismen, welche dem 1-Phenylantipyrin außerordentlich ähnlich sind. Das Krystallwasser konnte durch Trocknen im Vakuum oder durch Erhitzen nicht unmittelbar bestimmt werden; es wurde durch Analysen ermittelt.

I. 0,1682 g gaben 0,4206 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.
0,2210 g gaben 26 ccm N bei 19° und 752 mm.
II. 0,3250 g gaben 0,8160 g CO_2 und 0,2152 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_2 + {}^1/_2 H_2O$ (211,13):	Gefunden: I.	II.
C	68,18	68,20	68,48 %
H	7,16	7,32	7,41 „
N	13,30	13,32	— „ .

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin. Der Körper ist ferner in Mineralsäuren leicht löslich, in konzentrierten Alkalien aber unlöslich; er schmeckt bitter. Platinchlorid fällt aus der wäßrigen Lösung einen gelben, Ferrocyankalium aus der sauren Lösung einen weißen, schwer löslichen Niederschlag. Ferner zeigte die Substanz folgende, von Knorr[1]) für Antipyrine angegebenen

[1]) Ann. Chem. 238, 204 (1887).

Reaktionen: Verdünnte Eisenchloridlösung gibt mit wäßriger 1-Benzylantipyrinlösung schon in der Kälte eine tiefe Rotfärbung. Behandelt man eine stark verdünnte Lösung von 1-Benzylantipyrin mit wenig Natriumnitrit und setzt 2 bis 3 Tropfen Säure hinzu, so zeigt sich eine schöne, grüne Färbung, die auf der Bildung von 1-Benzyl-4-nitrosoantipyrin beruht.

Die physiologische Wirkung des 1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolons hat Herr Prof. Dreser in Elberfeld im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld auf gütige Veranlassung von Herrn Direktor Prof. Dr. Duisberg geprüft und berichtet darüber folgendes:

„1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon zeigte, bei Fröschen zunächst geprüft, eine viel intensivere Wirksamkeit als das gewöhnliche Antipyrin. In den dem Morphin bei Fröschen entsprechenden Dosen zeigte es diesem sehr ähnliche Lähmungserscheinungen, allerdings auch der Atmung, während äquimolekulare Antipyrindosen noch keine merkbaren Symptome hervorriefen. Die Eingabe von 0,5 g Antipyrin per os bei Kaninchen und Katzen äußerte sich in einem Sinken der Körpertemperatur; mit der Antipyrindose äquimolekulare Mengen des Benzylproduktes bewirkten ebenfalls Senkungen der Körpertemperatur, aber sie waren etwas weniger tief und vor allem weniger anhaltend als beim Antipyrin; eine Verbesserung des letzteren scheint demnach in dem Benzylkörper nicht vorzuliegen.

Die nach den Froschversuchen erwartete morphinartige Wirkung trat auffallenderweise nicht einmal andeutungsweise bei den Warmblütern ein; bei Katzen, die durch Morphin aufgeregt werden, fehlte auch die Aufregung. Dies veranlaßte mich in Froschversuchen speziell zu prüfen, ob die dem Morphin eigene, sehr deutlich unter Verwendung genau abstufbarer elektrischer Reize konstatierbare Abstumpfung der Schmerzempfindlichkeit auch dem Benzylprodukt zukomme. Jedenfalls war die Sensibilität zu der Zeit, wo die morphinähnliche Wirkung des Benzylproduktes schon sehr deutlich entwickelt war, noch nicht vermindert: dieser therapeutisch sehr wichtige

Teil der Morphinwirkung fehlte dem Benzylkörper demnach sicher.

Schädliche Wirkungen auf den roten Blutfarbstoff und die roten Blutkörperchen, die bei Hydrazinen ja sehr nahe liegen, waren nicht vorhanden."

1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolonpikrat, $C_{12}H_{14}ON_2$, $C_6H_3O_7N_3$.

Man löst 1 g 1-Benzyl-2-3-dimethylpyrazolon in Wasser auf und fügt eine Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in heißem Wasser hinzu. Beim Vermischen der beiden Lösungen krystallisiert ein gelber Körper aus. Derselbe scheidet sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in langen, spießigen, gelben Nadeln ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 143°—145°. Das Salz verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft, es zeigt neutrale Reaktion, ist unlöslich in Säuren und in Alkalien, in Äther und Ligroin, schwerlöslich in Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig und in heißem Benzol.

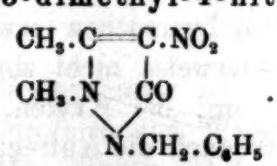
0,1571 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_8N_5$ (431,33):	Gef.:
N	16,28	16,38 %.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitrosopyrazolon.

1 g 1-Benzylantipyrin wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Eis mit 0,5 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief smaragdgrün, und bald beginnt die Abscheidung eines dunkelgrünen, zähflüssigen Öles. Dasselbe wurde im Exsiccator nicht ganz fest. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther, Benzol oder Eisessig trat stets Zersetzung unter Braunfärbung ein.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitropyrazolon,



Eine Lösung von 1-Benzylantipyrin in konzentrierter ausgekochter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,38 wird gelinde erwärmt; unter plötzlicher Rotfärbung und heftiger Entwicklung von Stickoxyden entsteht ein rotgefärbtes Öl. Man verdünnt nun sofort mit Wasser, wobei das Öl zu Krystallen erstarrt. Dieselben werden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem sauren Filtrat gewinnt man durch

Neutralisieren mit Ammoniak und Eindampfen noch eine weitere Menge des Nitrokörpers.

Wendet man die berechnete Menge ganz konzentrierter Salpetersäure an, so verläuft die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit, so daß der Nitrokörper zuweilen verpufft. Mit Säure vom spez. Gewicht 1,19 kann man das 1-Benzylantipyrin kochen, ohne daß Nitrierung erfolgt. Dampft man aber dann ein, so tritt schließlich die Reaktion mit derselben Heftigkeit ein. Auch als eine warme Lösung von 1-Benzylantipyrin in Eisessig tropfenweise mit der berechneten Menge Salpetersäure versetzt wurde, verlief die Reaktion so stürmisch, daß der Inhalt des Kolbens wiederholt herausgeschleudert wurde.

0,1216 g gaben 18,2 ccm N bei 19° und 764,5 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_3N_3$ (247,22):	Gef.:
N	17,04	17,22 %.

1-Benzyl-2-3-dimethyl-4-nitropyrazolon ist löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, wie auch in Alkalien. Die farblosen, prismatischen Krystalle schmelzen bei 161°—162°.

4-Methylbenzylhydrazin

(nach Versuchen von Herrn Gustav Sprenger).[1])

4-Methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

Zur Darstellung dieser bereits früher[2]) kurz beschriebenen Verbindung verfährt man am besten folgendermaßen:

47,2 g reines 4-Methylbenzaldazin werden in etwa 1200 ccm 95prozent. warmem Alkohol gelöst und allmählich im Verlauf einer Stunde unter fortwährendem Schütteln bei 50°—60° mit etwas mehr als der berechneten Menge 2prozent. Natriumamalgam (aus 560 g Quecksilber und 11 g Natrium) versetzt. Man erhitzt noch etwa $^3/_4$ Stunden lang auf 80°, bis alles Amalgam verbraucht ist. Die noch heiße Lösung wird vom Quecksilber abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Vol.

[1]) Vgl. Gustav Sprenger, „Über 4-Methylbenzylhydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von L. Jost, Mainz.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 108 (1900).

Wasser versetzt. Während des Erkaltens beginnt eine reichliche Abscheidung von glänzenden Blättchen, die sich durch Einstellen in Eiswasser noch beträchtlich vermehrt. Das Hydrazon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit ca. 1 Liter Wasser in einen geräumigen Rundkolben gespült, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und sofort mit einem kräftigen Dampfstrom behandelt. Schon nach kurzer Zeit ist aller p-Tolylaldehyd übergetrieben. Die salzsaure Lösung wird von geringen Mengen unzersetzt gebliebenen Methylbenzaldazins abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 40°—50° völlig eingedampft. Die so erhaltene, weiße, krystallinische Masse wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert; kleine Mengen Hydrazinbichlorid bleiben hierbei ungelöst zurück. Durch Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen reines Salz erhalten. Ausbeute: 22 g salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin, entsprechend 64%.

Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz statt mittels Kali besser durch Destillation mit Kalk im Vakuum nach dem von Wohl und Oesterlin[1]) für das Benzylhydrazin angegebenen Verfahren gewonnen:

10 g reines salzsaures 4-Methylbenzylhydrazin verreibt man in einer Reibschale innig mit der doppelten Menge frisch geglühten reinen Ätzkalks, gibt dieses Gemisch in einen sog. Schwanzkolben und destilliert im Vakuum unter Kühlung der Vorlage mit Wasser. Bei 130° und 12 mm Druck destilliert ein wasserhelles Öl, das in der Vorlage zu einer strahlig krystallinischen Masse der freien Base erstarrt. Ausbeute: 7 g entsprechend 89%, während bei der Zerlegung mit Kali nur 70% erhalten werden.

4-Methylbenzylhydrazinbichlorid,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2, 2\,HCl$.

Scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit konz. Salzsäure als dicker Niederschlag aus, der abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und mehrere Tage lang über Kali getrocknet wird.

---

[1]) Ber. 33, 2739 (1900).

0,2186 g gaben 0,2998 g AgCl.

	Ber. für $C_8H_{12}N_2$, 2 HCl (209):	Gef.:
Cl	33,97	33,93 %

Das Salz gibt nach und nach Salzsäure ab und geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das bereits früher[1]) beschriebene Monochlorid über. F. P. gegen 150° unter Zersetzung.

4-Methylbenzylhydrazinsulfat, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2, H_2SO_4$.

Fällt auf Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung der Base als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus und krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 178°—179° schmelzen.

0,2292 g gaben 0,2297 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{12}N_2$, H_2SO_4 (234):	Gef.:
S	13,67	13,76 %.

4-Methylbenzylhydrazinsulfat ist in Wasser sehr leicht, in absol. Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich.

Genau in derselben Weise wie das Sulfat wurde auch das Oxalat der Base dargestellt. Es krystallisiert in filzigen Nädelchen, die bei 180° schmelzen. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als die Chlorhydrate und das Sulfat.

Benzal-4-methylbenzylhydrazon, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

Scheidet sich beim Schütteln der mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung von 4-Methylbenzylhydrazinmonochlorid mit der berechneten Menge Benzaldehyd als weißer, voluminöser, flockiger Niederschlag ab. Aus heißem verdünnten Alkohol erhält man große, durchsichtige Tafeln vom F. P. 88°.

0,2178 g gaben 23,6 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$ (224):	Gef.:
N	12,50	12,33 %.

In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. An der Luft verschmiert die Substanz schon in einer halben Stunde; selbst im Vakuumexsiccator färbt sie sich nach wenigen Stunden gelb.

Diacetyl-4-methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.N_2H(CO.CH_3)_2$.

4-Methylbenzylhydrazin wird mit überschüssigem Essig-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 107 (1900).

säureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt und mehrmals unter Zusatz von Alkohol eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt allmählich zu einer festen, weißen Masse. Diese wird aus Ligroin umkrystallisiert. F. P. unscharf bei 75°.

I. 0,2227 g gaben 25 ccm N bei 18° und 746 mm.
II. 0,2256 g gaben 25,1 ccm N bei 15° und 748 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220):	Gef.: I.	II.
N	12,73	12,72	12,82 %.

Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

Nitroso-4-methylbenzylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4-Methylbenzylhydrazinmonochlorid wird mit überschüssiger Natriumnitritlösung versetzt. Beim Schütteln scheidet sich ein farbloser Körper als dichter Brei ab, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Erhitzt man die Mutterlauge 2 bis 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, so fällt die Hauptmenge der Nitrosoverbindung als gelb gefärbtes Öl aus, das beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser werden farblose, glänzende Nadeln erhalten vom F. P. 78°. 10 g salzsaures Salz gaben 6 g umkrystallisiertes Nitrosohydrazin gleich 63 % Ausbeute.

0,2021 g gaben 0,4327 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.
0,1665 g gaben 38,4 ccm N bei 23° und 748 mm.

	Ber. für $C_8H_{11}ON_3$ (165):	Gef.:
C	58,18	58,39 %
H	6,67	6,62 „
N	25,45	25,57 „ .

Die Substanz ist äußerst beständig und bleibt in reinem Zustande an der Luft wochenlang unverändert. Sie ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in heißem Ligroin, Benzol und heißem Wasser leicht, in kaltem Ligroin und Wasser wenig löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure erhält man die Liebermannsche Farbenreaktion.

4-Methylbenzylazid, $CH_3.C_6H_4.CH_2.N_3$.

5 g Nitrosohydrazin versetzt man in einem Rundkolben mit 100 ccm 10prozent. Schwefelsäure und erwärmt auf dem

Wasserbade. Es scheidet sich ein gelbgefärbtes Öl ab. Leitet man nun einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsgemisch, so geht das Azid als farbloses Öl über. Dieses wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung im Vakuum destilliert. K. P. 94° bei 12 mm. Ausbeute: 80%.

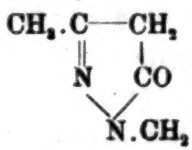
0,1671 g gaben 41,9 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Ber. für $C_8H_9N_3$ (147):	Gef.:
N	28,57	28,76 %.

4-Methylbenzylazid ist ein angenehm aromatisch riechendes Öl, das sich beim Erhitzen im Glührörchen unter starker Verpuffung zersetzt.

Die Zersetzung des 4-Methylbenzylazids durch Säuren haben Curtius und Darapsky[1]) bereits an anderer Stelle beschrieben.

1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



Wird reiner als nach der früher angegebenen Methode[2]) folgendermaßen gewonnen:

5,5 g frisch destilliertes 4-Methylbenzylhydrazin werden mit der berechneten Menge Acetessigester versetzt und das Gemisch mit Wasser gekühlt, wobei dasselbe rasch zu einer leicht gelb gefärbten Masse erstarrt. Diese wird noch eine Zeit lang im Vakuum auf 100° erhitzt. Zerreibt man dann das Produkt in einer Schale mit Äther und wäscht mit Äther nach, so erhält man einen ganz farblosen Körper, der bei 167° schmilzt. Dieses Produkt wurde zur Analyse verwandt. Ausbeute: 7 g, entsprechend 86%.

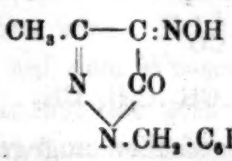
0,1790 g gaben 0,4687 g CO_2 und 0,1078 g H_2O.
0,2230 g gaben 26,6 ccm N bei 16° und 764 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{14}ON_2$ (202):	Gef.:
C	71,29	71,41 %
H	6,93	6,69 „
N	13,86	13,98 „.

[1]) Ber. 35, 3229 (1902).
[2]) Dies. Journ. [2] 62, 110 (1900).

Das Pyrazolon läßt sich nur schwer und mit großem Verluste aus Alkohol umkrystallisieren; man erhält feine, glänzende Nädelchen, die jedoch nebenbei mit erstarrten Tröpfchen vermengt sind. Auch ist das so erhaltene Produkt, wie sich aus der Analyse ergab, weniger rein. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. In konz. Salzsäure ist das Pyrazolon unter Selbsterwärmung leicht löslich; verdünnt man mit etwas Wasser und erwärmt dabei, so daß alles in Lösung bleibt, so krystallisiert nach dem Erkalten das salzsaure Pyrazolon in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 130° schmelzen. Andererseits löst sich das Pyrazolon auch in heißer konz. Natronlauge und krystallisiert hieraus beim Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Salz wieder aus. Die alkoholische Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der sich jedoch sofort dunkelbraun färbt.

1-p-Methylbenzyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



Das Pyrazolon wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und unter Kühlung mit Natriumnitritlösung in geringem Überschusse versetzt. Es fällt sofort ein gelber Körper aus, den man aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. 154° unter Gasentwicklung.

I. 0,1162 g gaben 19 ccm N bei 23° und 755 mm.
II. 0,1378 g gaben 22,9 ccm N bei 26° und 754 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (231):	Gef.: I.	II.
N	18,18	18,30	18,29 %

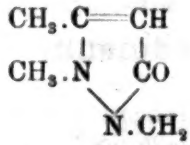
Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Essigsäure, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Die Lösung der Substanz in Essigsäure gab mit Silbernitrat eine schöne, gelbe Fällung, welche abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Zersetzungspunkt gegen 188°. Eine Silberbestimmung entsprach nicht der erwarteten Zusammensetzung.

0,121 g gaben 0,0234 g Ag.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2Ag$ (338):	Gef.:
Ag	31,95	19,34 %

1-p-Methylbenzyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolon,



Man erhitzt das Pyrazolon in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl 4—5 Stunden lang im Bombenrohr auf 100°—120°. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit scheidet nach dem Entfärben mit schwefliger Säure und Verdampfen des Methylalkohols auf Zusatz von konz. Alkali ein gelbes Öl ab, das mit Benzol aufgenommen wird. Man kocht die benzolische Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft das Benzol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit viel Äther aufgenommen; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man 1—2 cm lange, prismatische Krystalle. Zur schnelleren Krystallisation kann man auch die Benzollösung nach passendem Einengen mit Ligroin versetzen bis zur bleibenden Trübung; stellt man nunmehr das Gefäß 1 Tag lang in den Eisschrank, so krystallisiert die Substanz in teils braun gefärbten, teils farblosen, spröden Blättern oder in derben, tafelförmigen Prismen. F. P. 78°.

0,1657 g gaben 0,4407 g CO_2 und 0,1146 g H_2O.
0,1565 g gaben 18 ccm N bei 18° und 741 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{16}ON_2$ (216):	Gef.:
C	72,22	72,54 %
H	7,41	7,68 „
N	12,96	12,95 „.

Die Substanz ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol leicht, in Äther schwer und in Ligroin sehr schwer löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure blaugrün, mit Eisenchlorid rotbraun, Reaktionen, die für das Knorrsche Antipyrin[1]) und das Benzylantipyrin[2]) charakteristisch sind. Die physiologischen Wirkungen des p-Methylbenzylantipyrins wurden bisher noch nicht untersucht.

[1]) Ann. Chem. 238, 204 (1887). [2]) S. o. S. 69.

Autoxydation von Trichloräthylen;

von

E. Erdmann.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a/S.]

Der Vortrag von H. Staudinger auf der 83. Naturforscherversammlung über Autoxydation organischer Verbindungen[1]) veranlaßt mich, kurz die Ergebnisse einer auf meine Anregung gemeinsam mit F. W. Patzschke ausgeführten Untersuchung über das Trichloräthylen mitzuteilen, welche bisher nur in einer Dissertation niedergelegt ist.[2])

Das für unsere Versuche erforderliche Trichloräthylen, $CHCl:CCl_2$, haben wir selbst hergestellt, und zwar aus symmetrischem Tetrachloräthan, einem Präparate, mit dessen Fabrikation sich die chemische Industrie seit dem Jahre 1903 befaßt.[3]) Aus dem Tetrachloräthan wird durch Abspaltung eines Moleküls Chlorwasserstoff mittels alkoholischer Kalilauge in guter Ausbeute das gewünschte Trichloräthylen erhalten.

Das letztere bildet in reinem, frisch destilliertem Zustande eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlich ätherischem, betäubendem, an Chloroform erinnerndem Geruche[4]), ist nicht brennbar, besitzt unter 741,6 mm Druck den

---

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. 35, 1097 (1911).

[2]) Autoxydation und Oxydation von Trichloräthylen, Dissert. von F. W. Patzschke, Halle a/S. 1908.

[3]) Konsortium f. elektrochem. Ind. in Nürnberg, D.R.P. Nr. 154657, vgl. auch Salzbergwerk Neustaßfurt, D.R.P. Nr. 174068 und Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. Nr. 204883.

[4]) Trichloräthylen wirkt auch als Narkotikum ähnlich wie Chloroform, ist aber, wie Versuche in der Halleschen Medizinischen und Chirurgischen Klinik zeigten, als Betäubungsmittel praktisch nicht brauchbar, weil das der Narkose vorausgehende Exzitationsstadium länger währt, als bei Chloroform, und weil die Dämpfe eine stärkere Reizwirkung auf die Luftwege ausüben, eine Eigenschaft, die vermutlich im Zusammenhang steht mit der leichten Oxydierbarkeit der bei Gegenwart von Luft sich nicht unverändert haltenden Substanz.

Siedep. 85,8°—86,0°, den Smp. — 83° und das spez. Gewicht $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}4649$ bzw. $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 1{,}4695$.

In Berührung mit Luft unterliegt das Trichloräthylen schon bei Zimmertemperatur einer Autoxydation, wie an dem stechenden Geruch nach Salzsäure und Phosgen nach einigen Tagen wahrgenommen werden kann. In vollgefüllten, gut verschlossenen Flaschen zeigt sich diese Veränderung nicht; es handelt sich also um einen Oxydationsprozeß durch den Luftsauerstoff. Erhöhte Temperatur übt einen stark beschleunigenden Einfluß auf die freiwillige Oxydation des Trichloräthylens aus, ebenso erhöhter Druck. Indessen wird die Reaktion kompliziert, wenn man — wie es bei einzelnen unserer Versuche geschah — im Autoklaven bei 6—14 Atm. Druck und Temperaturen von 65°—80° arbeitet. Es bilden sich dann — außer den gasförmigen Reaktionsprodukten — Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Phosgen — eine Anzahl verschiedenartiger, zwischen 100° und 240° siedender chlorhaltiger Substanzen, die nicht im reinen Zustande erhalten wurden. Offenbar finden unter diesen Bedingungen Polymerisationen und sekundäre Reaktionen statt, vielleicht unter Mitwirkung des eisernen Materials, aus dem der Autoklav bestand.

Läßt man indessen die Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Trichloräthylen in Glasgefäßen unter gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen unter 60° erfolgen, so ist der Oxydationsprozeß vollkommen durchsichtig. Als Endprodukte treten die Gase Salzsäure, Kohlenoxyd, Phosgen und als einziges flüssiges Reaktionsprodukt Dichloracetylchlorid auf.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich bei den Versuchen, welche in geräumigen Glasröhren oder Glaskugeln ausgeführt wurden, recht verschieden, wobei wohl eine unter gewissen Umständen eintretende katalytisch beschleunigende Wirkung der Gefäßwände in Frage kommt.

Um meß- und wägbare Mengen der Reaktionsprodukte zu erhalten, ist eine Einwirkungsdauer von vielen Tagen oder auch mehreren Wochen erforderlich. Bei Beendigung eines solchen Versuches findet man dann den Sauerstoff, falls Trichloräthylen in starkem Überschuß angewendet wurde, oftmals fast vollständig absorbiert.

Je weniger Trichloräthylen auf eine bestimmte Menge Sauerstoff vorhanden ist, um so langsamer ist im allgemeinen der Reaktionsverlauf. Es gelang aber doch in einem Versuche, bei welchem überschüssiger Sauerstoff auf wenig Trichloräthylen einwirkte, in 28 Tagen so viel des ersteren zur Absorption zu bringen, daß die Gewichtsmenge für ein Gramm-Molekül Trichloräthylen zwischen 1 und 2 Atomen Sauerstoff liegt. Hiernach ist klar, daß die beiden folgenden Reaktionen sich neben einander abspielen:

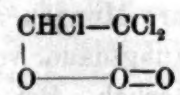
I. $CHCl:CCl_2 + O = CHCl_2.COCl.$
II. $CHCl:CCl_2 + O_2 = CO + HCl + COCl_2.$

Für einen näheren Einblick in den Mechanismus dieser Autoxydation war es erwünscht, auch das Verhalten des Trichloräthylens gegen Ozon kennen zu lernen. Leitet man ozonisierten Sauerstoff von beiläufig 2 % Ozongehalt durch Trichloräthylen, so tritt sofort Salzsäureentwicklung und starker Geruch nach Phosgen auf. Die genauere Untersuchung der entweichenden Zersetzungsgase läßt in diesen auch Kohlenoxyd leicht auffinden. Aber Dichloracetylchlorid entsteht hierbei nicht.

Das reine Ozonid des Trichloräthylens darzustellen, hat Schwierigkeiten. Es ist furchtbar explosiv, selbst bei 0°, und unterliegt auch bei — 79° bereits einer allmählichen Zersetzung.

Immerhin kann das Ergebnis eines Ozonierungsversuches, bei dem die Gewichtszunahme des in reinem Hexahydrotoluol gelösten Trichloräthylens 92 % der für 1 Mol. Ozon erforderten Menge betrug, als experimenteller Beweis betrachtet werden, daß sich bei niedriger Temperatur zunächst Ozon und Trichloräthylen in dem molekularen Verhältnis 1:1 zu einander addieren, wie dies nach den Arbeiten von Harries von vornherein sehr wahrscheinlich war.

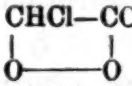
Dieses Ozonid, welches als



formuliert werden kann, zersetzt sich in konzentriertem Zustande bei allmählicher Steigerung der Temperatur spontan, indem dabei Kohlenoxyd, Salzsäure, Phosgen und

Oxyde des Chlors auftreten. Die explosive Zersetzung des Ozonides kann bei Verdünnung mit Chloroform oder Hexahydrotoluol oder bei Gegenwart von überschüssigem Trichloräthylen in eine langsamer von statten gehende verwandelt werden. Die Zerfallprodukte sind dann dieselben, nur Chloroxyd tritt nicht auf; der Sauerstoff hat jetzt andere Gelegenheit zur Verbindung.

Erfolgt nämlich die Zersetzung bei Gegenwart von Wasser, so läßt sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Läßt man die Zersetzung des Ozonides unter Ausschluß von Wasser in einer verdünnten Lösung (z. B. von überschüssigem Trichloräthylen) vor sich gehen, so stimmen die Beobachtungen auch mit der Annahme überein, daß sich zunächst ein Atom Sauerstoff abspaltet, welcher nicht als freier Sauerstoff auftritt, sondern zur weiteren Oxydation des Lösungsmittels verbraucht wird. Im Vakuum läßt sich überschüssiges Trichloräthylen entfernen und das zurückbleibende, stechend riechende Öl scheint der Verbindung



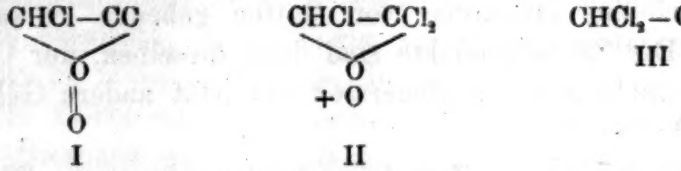
zu entsprechen, denn es zerfällt mit größter Leichtigkeit in CO, HCl und $COCl_2$, wobei Kohlenoxyd und Salzsäure als Zerfallprodukte eines intermediär gebildeten, aber unbeständigen Ameisensäurechlorides betrachtet werden können. Bei diesen Zersetzungen des Ozonides konnte niemals Dichloracetylchlorid nachgewiesen werden.

Auf Grund der dargelegten Feststellungen und Beobachtungen sehe ich in folgender theoretischer Anschauung eine befriedigende Erklärung der Autoxydation des Trichloräthylens.[1])

Ein Molekül Sauerstoff lagert sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome unter Bildung eines Peroxydes

[1]) Die hier gegebene theoretische Erklärung lehnt sich an die Anschauung an, welcher andere Autoren bei ähnlichen Autoxydationsprozessen bereits früher Ausdruck gegeben haben (vgl. namentlich Engler und Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904). Doch gestattet die Annahme vierwertigen Sauerstoffs, wie mir scheint, die befriedigendste Formulierung.

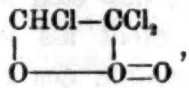
nach Art des Formelbildes I an, ein Atom O wird dann abgespalten, und so entsteht die Formel II, welche sich umlagert in Dichloracetylchlorid[1]) (III):



I II III

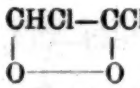
Dies wäre die primäre Reaktion.

Sie hat eine sekundäre im Gefolge. Denn das abgespaltene aktive Sauerstoffatom wirkt zusammen mit gewöhnlichem Sauerstoff ebenso wie Ozon auf ein anderes Molekül Trichloräthylen ein. Unter intermediärer Entstehung des Ozonides,



IV

spaltet sich wieder ein einzelnes Sauerstoffatom ab und der Vierring



zerfällt in die Säurechloride der Kohlensäure und Ameisensäure, d. h. in Phosgen, Kohlenoxyd uud Salzsäure.

Die Mengen der drei letztgenannten Gase müssen unter einander in molekularem Verhältnis stehen. Für das nach I bis III gebildete Chloracetylchlorid läßt sich ein gleiches nicht folgern. Denn nach der gewonnenen Vorstellung ist es klar, daß der durch Trichloräthylen einmal aktivierte Sauerstoff bei der Anlagerung nach IV immer neue Mengen Sauerstoff zu aktivieren vermag. Wieviel Dichloracetylchlorid einerseits sich bildet und wieviel Phosgen, Salzsäure, Kohlenoxyd anderseits, hängt also ab von der Geschwindigkeit der in Betracht kommenden Reaktionen, einmal der Anlagerung molekularen Sauerstoffs, sodann der Abspaltung eines Sauerstoffatoms und der Einwirkung des aktivierten Sauerstoffs auf Trichloräthylen. Das Verhältnis des entstehenden Kohlenoxychlorids und Dichloracetylchlorids kann daher veränderlich sein je nach den äußeren Bedingungen, unter denen die Autoxydation statt hat,

[1]) Vgl. Henry, Ber. 12, 1838 (1879).

soweit die Geschwindigkeit jener Reaktionen dadurch in verschiedenem Maße beschleunigt oder verlangsamt wird. Im geschlossenen Gefäß muß, wenn die primäre Reaktion überwiegt, Minderdruck entstehen, indessen beim Überwiegen der gaserzeugenden sekundären Reaktion Überdruck.

Tatsächlich beobachtet man je nach den Bedingungen beides beim Trichloräthylen.

Bekanntlich hat Demole schon vor 33 Jahren die Autoxydation einiger anderer Halogensubstitutionsprodukte des Äthylens beobachtet, nämlich von Dibromäthylen (unsymmetrisch),[1]) Tribromäthylen[2]), Dichloräthylen (unsymmetrisch[3]),) Chlorbromäthylen (unsymmetrisch).[4]) Die unsymmetrisch konstituierten Verbindungen zeigen nebenbei große Neigung zur Polymerisation. Die Fähigkeit zur Sauerstoffabsorption ist aber nicht an die unsymmetrische Struktur geknüpft, denn auch das symmetrische Dibromäthylen, CHBr:CHBr, verbindet sich nach Anschütz[5]) bei Sommertemperatur allmählich mit Sauerstoff.

Bei jenen älteren Untersuchungen ist nur die Bildung des Säurechlorids bzw. Säurebromids nach der primären Oxydationsgleichung beobachtet worden, nicht aber der Zerfall nach Gleichung II (S. 80). Es ist kaum zweifelhaft, daß dieser beim Trichloräthylen von uns nachgewiesene Zerfall in analoger Weise auch beim Tribromäthylen, Dibromäthylen usw. stattfinden wird. Nur dürfte bei dem außerordentlich energisch Sauerstoff absorbierenden unsymmetrischen Dibromäthylen die sekundäre Oxydation mehr zurücktreten, denn Demole konstatiert einen Minderdruck im geschlossenen Kölbchen,[6]) während er bei Dichloräthylen, $CH_2:CCl_2$, von Druckzunahme und Bildung saurer Dämpfe spricht.[7])

Es läßt sich durch Analogieschluß voraussehen, daß bei der Autoxydation von $CH_2:CBr_2$ neben Bromacetylbromid auch

---

[1]) Ber. 11, 316 (1878); Demole gibt seinem Ausgangsprodukt irrtümlicherweise die symmetrische Formel, vgl. Anschütz, Ber. 12, 2076 (1879).

[2]) Das. 11, 318 (1878).

[3]) Demole u. Dürr, das. 11, 1302 (1878). [4]) Das.

[5]) Ber. 12, 2075 (1879). [6]) Ber. 11, 316.

[7]) Das. S. 1303.

etwas Formaldehyd und Kohlenoxybromid, bei Autoxydation von CHBr:CHBr außer Bromacetylbromid Kohlenoxyd und Bromwasserstoffsäure entstehen werden.

Außer Sauerstoff und Ozon haben wir auch die Einwirkung einiger anderer Oxydationsmittel auf Trichloräthylen untersucht. Bemerkenswert ist das Verhalten dieser ungesättigten Verbindung gegen wasserfreies Eisenchlorid. Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, beginnen beide Substanzen bereits bei 85° aufeinander einzuwirken. Das Eisenchlorid gibt an das Trichloräthylen Chlor ab, und es bildet sich zunächst Pentachloräthan neben Eisenchlorür. Bei etwas höherer Temperatur spaltet das Pentachloräthan ein Molekül Salzsäure ab. Das entstandene Tetrachloräthylen geht dann bei fortgesetzter Einwirkung von Eisenchlorid in Hexachloräthan über. Die drei Reaktionsphasen, welche je nach der Höhe der Temperatur, Einwirkungsdauer und Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe festgehalten werden können, werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

1. $CHCl:CCl_2 + 2\,FeCl_3 = CHCl_2.CCl_3 + 2\,FeCl_2$.
2. $CHCl_2.CCl_3 = CCl_2:CCl_2 + HCl$.
3. $CCl_2:CCl_2 + 2\,FeCl_3 = CCl_3.CCl_3 + 2\,FeCl_2$.

Die ungesättigten Äthylenderivate vermögen also das Eisenchlorid zu reduzieren, Pentachloräthan und Hexachloräthan erscheinen hier als höhere Oxydationsstufen der Trichloräthylens bzw. Tetrachloräthylens.

Experimentelles.

a) Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges Trichloräthylen.

Die Versuchsanordnung war folgende: Das Trichloräthylen wurde in ein mit zwei Kapillaren versehenes Glasrohr oder eine Glaskugel aufgesogen, das Gefäß im übrigen mit Sauerstoff gefüllt und zugeschmolzen. Dann wurde das Glasgefäß, dessen Kapazität bei den verschiedenen Versuchen 200 ccm bis 1700 ccm betrug, in einem Wasserbade längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Nach Beendigung des Versuches wurden sowohl der gasförmige wie der flüssige In-

halt des Glasgefäßes untersucht. — Außerdem wurden auch Versuche unter höherem Druck im Autoklaven angestellt.

Die Ergebnisse der Gasanalysen von 5 Versuchen finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet.

	Beschickung des Gefäßes		Gasmenge nach Versuch	Zeit	Temperatur	Gas-Analyse				Bemerkungen
	Trichloräthylen g	Sauerstoff[1]) ccm	ccm	Stunden		% HCl	% $COCl_2$	% CO	% O_2	
1	10	200	79,0	192 + 168	35°—40° 20°	48,8	6,9	32,0	1,5	Im Glasgefäß.
2	20	1130	344,5	167	45°—53°	43,1	7,7	38,1	1,5	
3	20	1700	—	177 + 72	50°—60° 20°	43,0	10,1	34,6	2,8	
4	80	ca. 12000	—	144	65°	19,0	14,7	19,5	25,3	Im Autoklaven unter ca. 6 Atm. Druck. Der Druck fällt während des Versuchs sehr langsam.
5	80	ca. 20000	—	50	78°—82°	17,0	7,9	20,6	47,5	Im Autoklaven unter 10—14 Atm. Druck. Der Druck steigt während des Versuchs bei gleichbleibender Temperatur v. 12½ auf 14 Atm.

Die qualitative Feststellung der gasförmigen Bestandteile ist mit aller Schärfe erfolgt.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds wurde das Gas von Salzsäure, Phosgen und Sauerstoff durch Absorption befreit und dann in verdünntes Rinderblut geleitet; Kohlenoxydhämoglobin wurde in der Blutlösung spektroskopisch erkannt.

Das schon durch seinen erstickenden Geruch sich verratende Phosgen wurde nach Michler[2]) in das Chlorid der Dimethyl-p-aminobenzoesäure übergeführt durch Einleiten des Gases in eine Lösung von Dimethylanilin in Benzol und Erwärmen im geschlossenen Rohr. Durch Zersetzen mit Wasser und Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in bekannter Weise wurde Dimethyl-p-aminobenzoesäure vom Smp. 236,5°—237° erhalten und durch eine Analyse identifiziert.

[1]) Der Sauerstoff enthielt einige Prozent Stickstoff; der Gehalt an reinem O betrug ca. 95%.

[2]) Ber. 9, 401 (1876).

$C_9H_{11}NO_2$.	Ber.	C 65,4	H 6,7 %
	Gef.	C 64,8	H 6,9 „ .

Bei der quantitativen Bestimmung der Gase wurde eine annähernde Trennung von Salzsäure und Phosgen durch kurze Behandlung mit kaltem Wasser erreicht, da dieses auf Chlorwasserstoff fast momentan, auf Phosgen aber, wenn nicht geschüttelt wird, nur ziemlich langsam einwirkt.[1]) Auch tritt ja für das durch Wasser zersetzte Kohlenoxydchlorid ein gleiches Volumen Kohlendioxyd auf. Die Reihenfolge der Absorptionsflüssigkeiten für die Analyse war demnach: Wasser, Kalilauge, alkalische Pyrogallollösung, ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

Das theoretisch erforderte gleiche Volumen der drei Zersetzungsgase kann bei den Versuchen 1—3 nicht in Erscheinung treten, weil die in den Glasröhren vorhandene Flüssigkeit (unverändertes Trichloräthylen, Dichloracetylchlorid) die einzelnen Gase in verschiedenem Maße absorbiert enthält und namentlich einen großen Teil des Phosgens auflöst.

Dieser Umstand ist bei dem Autoklavversuch 4, da hier die Gase heiß herausgelassen wurden, weniger störend, so daß die Volumprozente der drei Zersetzungsgase (HCl 19,0 %, $COCl_2$ 14,7 %, CO 19,5 %) sich einander nähern. Die analytischen Zahlen von Versuch 5 sind durch den starken Druck im Autoklaven beeinflußt.

Bei Nr. 1 und 2 wurde auch die gesamte Gasmenge nach beendigtem Versuch gemessen (Kol. 4). Die Kontraktion war sehr erheblich; der Sauerstoff war bis auf 1,5 % verschwunden.

Aus den Zahlen der Tabelle, Vertikalkolumne 3, 4 und 7, berechnet sich:

Nr.	HCl entstanden	O absorbiert	O zur Bildung von HCl, CO, $COCl_2$ verbraucht	
	ccm	ccm	ccm	%
1.	39	189	39	20,6
2.	148	1068	148	14

Zur sekundären Reaktion sind nach dieser Rechnung, welche allerdings die Löslichkeit des Salzsäuregases in dem

[1]) Durch trockenes Toluol ist eine Trennung von Phosgen und Chlorwasserstoff nicht zu erreichen. Phosgendampf wird zwar durch Toluol fast momentan absorbiert, aber auch Chlorwasserstoff wird davon in sehr erheblicher Menge aufgenommen.

vorhandenen Trichloräthylen unberücksichtigt läßt, nur 20,6% bzw. 14% des gesamten absorbierten Sauerstoffs verbraucht. Anders bei dem bei höherer Temperatur und unter stärkerem Druck angestellten Versuch 5. Hier gewinnt, wie der steigende Druck zeigt, die gasbildende Reaktion das Übergewicht.

Zum Nachweis von Dichloracetylchlorid wurde die bei Versuch 2 erhaltene Flüssigkeit fraktioniert. Neben unverändertem Trichloräthylen wurde eine stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 105°—107° und den Eigenschaften eines Säurechlorids isoliert. Durch Wasser wurde diese Substanz in Dichloressigsäure übergeführt, deren Kaliumsalz aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und analysiert wurde. Dichloracetylchlorid ist bei den in Glasgefäßen unter schwachem Druck angestellten Versuchen das einzige flüssige Reaktionsprodukt, während bei den unter höherem Druck und etwas höherer Temperatur im Autoklaven angestellten Versuchen 4 und 5 auch höher siedende (bis 240°) chlorhaltige Produkte infolge sekundärer Reaktionen entstanden waren.

b) Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Trichloräthylen.

Eine Serie von Versuchen diente dem Zwecke, die Maximalmenge des Sauerstoffs zu ermitteln, welche von einem Grammmolekül Trichloräthylen absorbiert zu werden vermag. Das genau abgewogene Trichloräthylen wurde in einem zugeschmolzenen Glaskügelchen in eine Glasröhre von etwa 500 ccm Inhalt gebracht, letztere evakuiert, mit einem gemessenen Volumen Sauerstoff gefüllt und zugeschmolzen. Dann wurde die Glaskugel im Innern des Rohres durch Schütteln zertrümmert und letzteres kontinuierlich in warmem Wasser mehrere Wochen lang auf 55°—65° erwärmt. Die relativ größte Menge Sauerstoff, welche auf diese Weise im Laufe von 28 × 24 Stunden zur Absorption gebracht wurde, betrug auf 1,3334 g Trichloräthylen 128,6 ccm = 0,1838 g O. Für 1 Atom Sauerstoff berechnet sich 0,164 g. Die tatsächlich absorbierte Menge liegt also zwischen 1 und 2 Atomen Sauerstoff.

c) Einwirkung von Ozon auf Trichloräthylen unter mehr oder weniger intensiver Kühlung.

1. 20 ccm Trichloräthylen wurden in ein kleines Zehnkugelrohr gegeben und unter Kühlung mit kaltem Wasser 3 Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff (pro Stunde 1,1 g Ozon) durchgeleitet. Als das Produkt im Vakuum destilliert werden sollte, trat beim Beginn des Evakuierens ohne künstliche Wärmezufuhr heftige Gasentwicklung ein. Die Temperatur stieg durch spontane Erwärmung auf 70°, fiel indessen wieder bei Verringerung des Druckes. Nach Entfernung des Trichloräthylens im Vakuum blieb als Rückstand ein sehr stechend riechendes Öl, welches sich binnen kurzem bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung zersetzte. Es gelang, die Zersetzungsgase aufzufangen. Sie enthielten 87,2% durch Kalilauge absorbierbare Bestandteile, keinen Sauerstoff, 9,2% Kohlenoxyd.

2. 20 ccm Trichloräthylen wurden in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz 6 Stunden lang ozoniert. Als das Kugelrohr aus der Kältemischung herausgenommen wurde, trat zunächst stürmische Entwicklung gelbbraun gefärbter Gase, dann Explosion ein. Ein Teil der Zersetzungsgase hatte aufgefangen werden können. Es wurden darin Phosgen, Salzsäure, Kohlenoxyd und auch ein Oxyd des Chlors, Chlormonoxyd oder Chlordioxyd, nachgewiesen. Letzteres folgt aus der gelben Farbe des Gases und aus dem Umstand, daß sich bei dem Auffangen über Quecksilber erhebliche Mengen eines Quecksilberoxydsalzes bildeten, während freies Chlor nur zur Bildung von Merkurochlorid führt.

3. Eine Lösung von 3 g Trichloräthylen in 25 ccm Chloroform wurde bei — 79° $4^1/_2$ Stunden lang ozoniert. Die Flüssigkeit wurde dann in eine Schale entleert und mit Eisstückchen versetzt. Bald trat starker Phosgengeruch auf. In dem über dem Öl befindlichen Wasser ließ sich Wasserstoffsuperoxyd sowohl durch Jodkaliumstärkepapier als durch Bildung von Überchromsäure erkennen. Dichloressigsäure ließ sich in der wäßrigen Lösung nicht nachweisen.

Ein in gleicher Weise ausgeführter Ozonierungsversuch wurde der freiwilligen Zersetzung, ohne Zusatz von Eis, über-

lassen. Die entwickelten Gase enthielten viel Kohlenoxyd, erwiesen sich aber frei von Sauerstoff.

Eine Reihe weiterer Versuche wurden zu dem Zwecke angestellt, die Gewichtszunahme des Trichloräthylens bei vollständiger Ozonierung zu ermitteln.

Ein wägbarer Glasapparat wurde mit Glaswolle beschickt, das Trichloräthylen, um seine Oberfläche zu vergrößern, auf die Glaswolle getropft und bei — 79° bis zur Sättigung mit Ozon behandelt. Die Wägung des Ozonids muß sehr schnell vorgenommen werden, denn wenige Minuten, nachdem das Glasrohr aus dem Kühlbad herausgehoben ist, tritt jedesmal eine außerordentlich heftige Explosion ein. Auch dann, wenn der Apparat aus starkem Bombenrohr gefertigt, nur mit 0,4 g Trichloräthylen beschickt, nach dem Ozonieren zugeschmolzen und zunächst in Eiswasser gehängt wurde, fand durch die plötzliche Zersetzung des Ozonids stets Zerschmetterung des Rohres statt.

Die Explosion wird vermieden durch Anwendung eines Lösungsmittels. Als solches wurde Hexahydrotoluol gewählt. Es besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt, nämlich — 118° bis 119°, und sein Siedepunkt (100,5°) liegt hoch genug, daß es, auf — 79° abgekühlt, sich beim Durchleiten eines Gasstromes nicht merklich verflüchtigt. Ob nun aber mit oder ohne Lösungsmittel ozoniert wurde, die Gewichtszunahme des Trichloräthylens entsprach niemals voll der theoretisch für die Addition eines Moleküls Ozon verlangten.

Nur ein Versuch, und zwar der, welcher der Theorie am nächsten kommt, sei hier angeführt.

Trichloräthylen	Hexahydrotoluol als Lösungsmittel	Dauer der Ozonierung	Gewichtszunahme	Prozente der Theorie
g	g	Stunden	g	%
0,6021	5	3¼	0,2025	92,1

Bei längerem Ozonieren nimmt das Gewicht allmählich wieder ab. Der Grund liegt darin, daß bereits bei — 79° eine langsame Zersetzung des Ozonids statthat. — Verwendet man schmelzenden Äther zur Abkühlung, so ist bei so niedriger Temperatur (— 117°) die Einwirkung des Ozons auf Trichloräthylen nur noch sehr träge.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCVIII. Neue Synthese von Benzalchinaldin;

von

v. Ismailsky.

Diese Verbindung wurde gleichzeitig einerseits durch O. Wallach und M. Wüsten[1]), andererseits durch E. Jacobsen und C. Reimer[2]) durch Erhitzen des Molekulargemisches von Chinaldin und Benzaldehyd mit etwas Zinkchlorid erhalten.

Diese Reaktion verläuft auch ohne irgendwelche Kondensationsmittel, die Reinigung des Körpers mußte aber auch hier durch das Hydrochlorid erfolgen. Eine Wasserabgabe tritt schon bei 105° ein, aber die Reaktion verläuft unvollständig und es bildet sich auch etwas Harz.

Ferner haben O. Doebner und J. Peters[3]) Benzalchinaldin durch Destillation der α-Cinnamenylcinchoninsäure erhalten. Auf ganz anderem Wege und unerwartet wurde dasselbe von Eibner[4]) erhalten durch pyrogene Kondensation der Eckstein'schen Base mit Benzaldehyd (Smp. 98°—99°). Die Stereoisomere der Eckstein'schen Base, die als Eibner'sche Base bezeichnete cis-Form, mit Benzaldehyd erhitzt lieferte ebenfalls Benzylidenchinaldin (neben Benzylanilin), und zwar rascher und in besserer Ausbeute als die Base von Eckstein.[5])

Da die o-Aminobenzaldehyde oder o-Aminophenylketone sich mit den Verbindungen, die die Gruppe CO—CH_2 enthalten, zu Chinolinderivaten zu kondensieren vermögen, so lag die Möglichkeit nahe, das Benzalchinaldin aus o-Aminobenz-

---

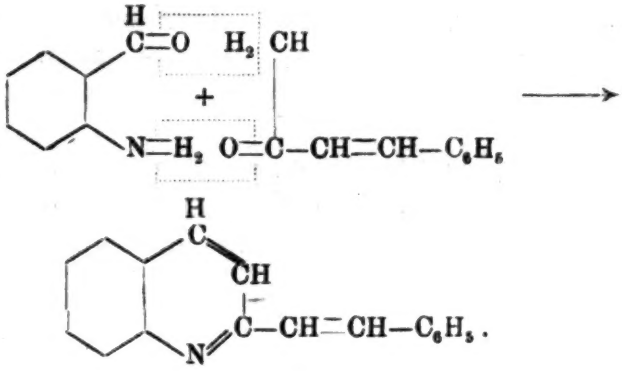
[1]) Ber. 16, 2008.

[2]) Ber. 16, 2606 (im Beilstein und Richter ist irrtümlich die Seite 2006 angegeben).

[3]) Ber. 22, 3008. [4]) Ann. Chem. 318, 85.

[5]) Ann. Chem. 318, 87.

aldehyd und Benzalaceton nach dem folgenden Schema zu erhalten:



1,8 g Benzalaceton und 1,5 g o-Aminobenzaldehyd[1]) wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 3 ccm 10prozent. Natronlauge versetzt. Es scheiden sich sofort einzelne gallertartige Flocken aus. Nach zweitägigem Stehen wurde die Farbe der Lösung braun, die gallertartige Masse wurde etwas reichlicher. Das Reaktionsgemisch wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt; das Salz des Benzalchinaldins scheidet sich zum Teil ab, jedoch löst es sich beim Erwärmen auf. Das nicht von Salzsäure gebundene Benzalaceton wurde mit Wasserdampf abgetrieben, die Base dann durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Der etwa nicht umgesetzte o-Aminobenzaldehyd ist in Wasser ziemlich gut löslich und bleibt daher in der Lösung, während Benzalchinaldin in kolloidaler Form abgeschieden wird; es ballt sich jedoch beim Aufkochen bald zusammen und kann somit bequem abfiltriert und umkrystallisiert werden. Man bekommt eine bessere Ausbeute, wenn man etwas mehr, als berechnet, Benzalaceton anwendet. 1,8 g Benzalaceton und 1,5 g o-Aminobenzaldehyd wurden mit 3 Tropfen Natronlauge versetzt. Da sich keine merkliche Veränderung des Reaktionsgemisches zeigte, so wurde etwas mehr Benzalaceton zugesetzt und 2 bis 3 ccm 10prozent. Natronlauge. Die Lösung wurde einmal aufgekocht und dann stehen gelassen. Eine kleine Ausscheidung war nach kurzer Zeit bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen wurde die Masse mit konzentrierter Salzsäure versetzt und wie früher weiter verarbeitet. Die Base läßt sich am besten aus Ätheralkohol umkrystallisieren, bildet farblose nadel-

[1]) Dargestellt nach Friedländer, Ber. 15, 2572.

förmige, glänzende Prismen vom Smp. 99°—100° und zeigt mit der vorherbeschriebenen völlige Übereinstimmung.

Ang. Subst. 0,1053 CO_2 0,3390 H_2O 0,0570 g.
Für $C_{17}H_{13}N$: Gef. C — 0,46 H_2O + 0,36 %.
Ang. Subst. 0,2300 12,5 ccm N bei 23° 747 mm.
Für $C_{17}H_{13}N$: Gef. N — 0,08 %.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Gemisch der so dargestellten Base mit der durch Kondensation von Benzaldehyd mit Chinaldin erhaltenen dargestellt und sein Smp. zu 99° gefunden.[1])

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1912.

Seit dem Bericht des Komitees für 1911 ist eine Anzahl wichtiger Bestimmungen von Atomgewichten erschienen, welche wie nachstehend zusammengefaßt werden können:

1. Stickstoff. Guye und Drouginine[2]) haben aus sieben Analysen von Stickstoffperoxyd im Mittel N = 14,010 gefunden.

1. Schwefel. Burt und Usher[3]) haben aus der Analyse von Schwefelstickstoff, N_4S_4, das Verhältnis von S:N gleich 1:0,43687 bestimmt. Hieraus folgt, wenn man N = 14,009 setzt, S = 32,067 in guter Übereinstimmung mit dem in unserer Tabelle angenommenen Wert.

3. Chlor. Burt und Gray[4]) haben ihre Arbeit über die Dichtigkeit des Chlorwasserstoffs fortgesetzt und ihre frühere Bestimmung Cl = 35,46 bestätigt.

4. Jod. Baxter[5]) hat das Verhältnis von Jod zu Silber von neuem mit äußerster Sorgfalt bestimmt. Verbindet man seine Ergebnisse mit dem früher bestimmten Verhältnis zwischen Silber zu Jodpentoxyd, so ergibt sich Ag = 107,864

[1]) Obige Versuche wurden im Juni 1910 ausgeführt.
[2]) Journ. Chim. Phys. 32, 513.
[3]) Proc. Roy. Soc. 85A, 82.
[4]) Chem. News 103, 161 u. 170.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1591.

und J = 126,913. Der Wert für Silber ist abweichend von dem, welchen Richards und Willard gefunden haben, und der Unterschied hat bisher noch keine Erklärung gefunden.

5. Natrium. Goldbaum[1]) hat Analysen des Chlornatriums und des Bromnatriums nach einer neuen elektrolytischen Methode ausgeführt. Die Salze wurden mit einer Quecksilberanode und einer gewogenen Silberkathode elektrolysiert, und auf der letzteren wurde das Halogen in wägbarer Gestalt gesammelt. Für Chlornatrium fand Goldbaum, mit Cl = 35,458, Na = 22,997; für Bromnatrium, mit Br = 79,920, Na = 107,88.

6. Calcium. Zwei Abhandlungen von Richards und Hönigschmid[2]) über das Atomgewicht des Calciums sind veröffentlicht worden. Aus Analysen des Calciumbromids ergab sich Ca = 40,070, für Ag = 107,88. Aus Analysen des Chlorids ergab sich Ca = 40,074. Der Wert 40,07 ist als richtig angenommen und der Tafel am Ende dieses Berichts einverleibt worden.

7. Kadmium. Perdue und Hulett[3]) schließen aus elektrolytischen Analysen des Kadmiumsulfats, daß das Atomgewicht des Kadmiums nahe bei 112,30 liegt. Dies ist niedriger als der angenommene Wert; da aber die Untersuchung mit anderen Salzen des Kadmiums fortgesetzt wird, kann eine Änderung in der Tabelle einstweilen verschoben werden.

8. Quecksilber. Easley[4]) hat seine Arbeit über das Atomgewicht des Quecksilbers nach verschiedenen Methoden fortgesetzt. Neue Analysen des Chlorids geben Hg = 200,63 in Bestätigung seiner früheren Bestimmungen. In einer privaten Mitteilung berichtet er, daß die Analysen des Bromids ihm denselben Wert ergeben haben. Die neue Zahl, Hg = 200,6, sollte angenommen werden.

9. Vanadium. Mc Adam[5]) hat durch Reduktion des Natriumvanadats zu Natriumchlorid durch Erhitzen in einem

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1577 und **33**, 28.

[3]) Journ. Phys. Chem. **15**, 155. Vgl. auch Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 888.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1117.

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1603.

Strom von trockenem Chlorwasserstoff V = 50,967 oder 51,0 in runder Zahl gefunden. Der letztere Wert ist ausreichend wahrscheinlich.

10. Tantal. Balke[1]) hat durch Hydrolyse von Tantalpentachlorid das Verhältnis von $2\,TaCl_5 : Ta_2O_5$ bestimmt. Das Mittel von fünf übereinstimmenden Versuchen ergibt Ta = 181,52, wenn Cl = 35,46 angenommen wird. Der abgerundete Wert 181,5 kann aufgenommen werden.

11. Tellur. Die 1909 erwähnte Arbeit von Browning und Flint über die Fraktionierung des Tellurs durch Hydrolyse des Tetrachlorids ist von Flint[2]) fortgesetzt worden. Die aufeinander folgenden Fraktionen ergaben ein beständig abnehmendes Atomgewicht. Sieben Analysen des basischen Nitrats, welches aus der zehnten Fraktion stammte, gaben Werte für Te, die zwischen 124,25 bis 124,42 liegen. Da die Arbeit noch weiter fortgesetzt wird, so würde die Annahme irgendeiner dieser niedrigen Zahlen verfrüht sein.

12. Eisen. Baxter, Thorvaldsen und Cobb[3]) haben aus der Analyse des Ferrobromids Fe = 55,838 für Ag = 107,88 gefunden. In einer anderen Mitteilung[4]) geben Baxter und Thorvaldsen den Wert Fe = 55,836 an. Der letztere Wert ist das Mittel von zwei Reihen, wobei Meteoreisen als Ausgangspunkt diente. Der Wert 55,84 ist in die Tabelle aufgenommen worden.

13. Uranium. Oechsner de Coninck[5]) hat durch die Reduktion von UO_2Cl_2 und $UO_3.H_2O$ zu UO_2 im Wasserstoffstrom den Wert U = 238,5 erhalten. Die Arbeit hat indessen nur annähernden Charakter.

14. Scandium. Meyer und Winter[6]) finden in einer Reihe von vorläufigen Experimenten Werte für Sc, welche von 44,86 bis 45,37 sich erstrecken; das Mittel ist 45,12. Dies ist höher als der bisher angenommene Wert, aber die Annahme

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1127.
[2]) Amer Journ. Sci. [4] 30, 209.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 319.
[4]) A. a. O. S. 337.
[5]) Compt. rend. 152, 711 u. 1179.
[6]) Z. f. anorg. Chemie 67, 398.

der Zahl erscheint verfrüht, denn es sind noch weitere Einzelheiten erforderlich.

15. Neodym. Durch ausgedehnte und sorgfältige Analysen des Chlorids haben Baxter und Chapin[1]) von neuem das Atomgewicht des Neodyms bestimmt. Aus dem Verhältnis $NdCl_3 : 3\,Ag$ folgt Nd = 144,268. Aus dem Verhältnis $NdCl_3 : 3\,AgCl$ folgt Nd = 144,272. Eine kleine Korrektion erhöht den Wert auf 144,275. Der abgerundete Wert 144,3, der in unserer Tabelle enthalten war, kann ganz wohl beibehalten werden.

16. Erbium. Aus Analysen und Synthesen des Sulfats von „Neoerbium" findet Hofmann[2]) Er = 167,68. Die Zahl kann abgerundet werden auf 167,7.

17. Argon. Bestimmungen der Dichte des Argons von Fischer und Froboese[3]) ergeben einen mittleren Wert von 19,95. Daraus folgt A = 39,90.

18. Niton. Gray und Ramsay[4]) haben mittels der Mikrowage die Dichtigkeit der gasförmigen Emanation aus Radium bestimmt, welche sie Niton genannt haben. Als Mittelwert erhalten sie Nt = 223, aber sie ziehen den Wert 222,4 vor. Das Gas gehört der Argongruppe zu und scheint Anspruch darauf zu haben, in die Tabelle aufgenommen zu werden.

Nachfolgend geben wir die Atomgewichtstabelle für 1912. Entsprechend einer Anregung, die von deutscher Seite ausgegangen ist, haben wir die geänderten Werte durch ein Sternchen hervorgehoben. Die Änderungen sind gering an Zahl und nur in zwei Fällen sind sie einigermaßen beträchtlich.

Clarke, Ostwald, Thorpe, Urbain.

---

[1]) Proc. Amer. Acad. 46, 215.
[2]) Ber. 43, 2635. [3]) Ber. 44, 92.
[4]) Proc. Roy. Soc. 84 A, 536.

Internationale Atomgewichte.

1912.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton*	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium*	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium*	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen*	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal*	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber*	200,6	Th	Thor	232,4
In	Indium	114,8	Ti	Titan	48,1
Ir	Iridium	193,1	Tl	Thallium	204,0
J	Jod	126,92	Tu	Thulium	168,5
K	Kalium	39,10	U	Uran	238,5
Kr	Krypton	82,9	V	Vanadium*	51,0
La	Lanthan	139,0	W	Wolfram	184,0
Li	Lithium	6,94	X	Xenon	130,2
Lu	Lutetium	174,0	Y	Yttrium	89,0
Mg	Magnesium	24,32	Yb	Ytterbium	172,0
Mn	Mangan	54,93	Zn	Zink	65,37
Mo	Molybdän	96,0	Zr	Zirkonium	90,6

Über Resorcinbenzein und Fluorescein;

von

Hans von Liebig.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Einleitung.

Mit dem Namen „Resorcinbenzein" belegte Doebner[1]) einen Körper, den er bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin erhalten hatte, und der seinen Analysen gemäß (C = 72 %) die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_9$ besaß. Bei 130° bis 135° verlor der Körper angeblich 2 Mol. Wasser und ging in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{26}O_7$ über (C = 76,7 %). Cohn[2]) erhielt den gleichen Körper vom Kohlenstoffgehalt 72 %, als er Benzoesäure mit Resorcin und Zinkchlorid zusammenschmolz. Versuche, das Resorcinbenzein aus Benzaldehyd und Resorcin darzustellen,

$$C_6H_5.CH.O + H_2[C_6H_3.(OH)_2]_2 = C_6H_5.CH{=}[C_6H_3.(OH)_2]_2 + H_2O,$$

mißlangen.[3]) Pope und Howard[4]) geben an, auf indirektem Wege aus Resorcin und Benzaldehyd zum 3,6-Dioxyphenylxanthen, das durch Oxydation in Resorcinbenzein übergeht, gelangt zu sein, indem sie zunächst zu 2,4-Dioxybenzhydrol kondensierten und dieses mit Resorcin zusammenschmolzen. Da aber ihr Dioxyphenylxanthen rote Nadeln bildet und bei 136° schmilzt, während das durch Reduktion aus Resorcinbenzein gewonnene Dioxyphenylxanthen[5]), wie es auch einem Xanthen entspricht, völlig farblos ist, und bei 171° schmilzt, haben Pope und Howard offenbar einen unreinen Körper, vielleicht die unreine Alkoholverbindung des Xanthens in

[1]) Ann. Chem. 217, 234 (1883).

[2]) Dies. Journ. [2] 48, 387 (1893).

[3]) Michael, Amer. Ch. J. 6, 338 (1883); dies. Journ. [2] 37, 334 (1898); Amer. Ch. J. 9, 130 (1887); Ber. 19, 1388 (1886); 20, 1572 (1887).

[4]) Journ. Ch. Soc. 97, 78 (1910); C. 1910, I, S. 920.

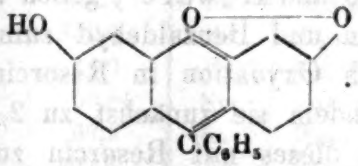
[5]) Doebner, Ann. Chem. 217, 234 (1883); H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 78, 543 (1908).

Händen gehabt; das reine Xanthen krystallisiert aus Alkohol in großen, klaren, farblosen Rhomboedern, die Alkohol enthalten und unscharf über 130° schmelzen.

Dagegen hatte ich bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin in Gegenwart von Natriumsulfat oder trockenem Kaliumcarbonat in geringen Mengen Resorcinbenzein erhalten.[1]) Bei der niedrigen Temperatur von 140°—150°, bei der die Schmelzen vorgenommen wurden, erscheint die Bildung des Resorcinbenzeins aus Benzil selbst wahrscheinlicher als die aus etwa abgespaltener Benzoesäure; wenigstens gibt Benzoesäure selbst unter den gleichen Umständen kein Resorcinbenzein. Der zunächst gebildete Körper wäre ein Hexaphenyläthanderivat, dessen sofortige Spaltung in zwei Moleküle Resorcinbenzein erfahrungsgemäß zu erwarten war.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=O + H_2(C_6H_3(OH)_2)_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-C=O + H_2(C_6H_3(OH)_2)_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-C=(C_6H_3(OH)_2)_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-C=(C_6H_3(OH)_2)_2 \end{array}.$$

F. Kehrmann und O. Dengler[2]) hatten dann als Resorcinbenzein einen aus Aminophenylfluoron durch Diazotierung und Verseifung erhaltenen Körper beschrieben, dem sie die folgende Formel geben:



Eine Analyse wird auch in den späteren Veröffentlichungen nicht angeführt; die Angabe, der Körper sei aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure in goldgelben Kryställchen ausgeschieden worden und sintere in der Nähe von 400°, ohne zu schmelzen, stimmt mit den Eigenschaften des reinen Resorcinbenzeins gleicher Zusammensetzung nicht überein. Schon längere Zeit vor dieser Veröffentlichung hatte ich eine eingehendere Untersuchung des Resorcinbenzeins angekündigt

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 143 (1905); 74, 379 (1906) und Ann. Chem. 360, 185 (1908).

[2]) Ber. 41, 3441 (1908).

und in Angriff genommen[1]), sie allerdings wegen gänzlichen Mangels an Mitarbeitern hinter anderen Arbeiten zurückstellen müssen. Da die Ausbeuten aus Benzil viel zu gering für größere Untersuchungen sind, wurde zur Darstellung die Cohnsche Vorschrift genommen; die nach dieser Vorschrift dargestellten Körper zeigten jedoch stets wechselnde Zusammensetzungen, und zwar niemals die von Cohn und Doebner angegebene; der Kohlenstoff war stets bedeutend höher. Dagegen glückte es, durch Lösen des nach Cohn erhaltenen Resorcinbenzeins in ammoniakalischem Alkohol, Verjagen des Ammoniaks und Umkrystallisieren aus Alkohol zu Krystallen von einheitlichem Aussehen und einheitlicher Zusammensetzung zu gelangen, welche wasserbadtrocken einen Kohlenstoffgehalt von etwa 77 %, bei 140° getrocknet einen solchen von 78 % aufwiesen; der erstere entspricht ungefähr der Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_2 + H_2O$, der letztere einem solchen von $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O$; ein Körper $C_{19}H_{12}O_3$ erfordert 79 % Kohlenstoff. Acetyl-, Methyl- und Reduktionsderivate des Körpers leiteten sich von dem einfachen Molekül $C_{19}H_{12}O_3$ ab, und ebenso zeigte das Chlorhydrat des Körpers die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_3.HCl$. Durch dieses letztere Salz, dessen Zusammensetzung ich in meiner ersten vorläufigen Mitteilung[2]) veröffentlicht hatte, war der Weg zur Darstellung der Verbindung $C_{19}H_{12}O_3$ selbst gewiesen. Kehrmann[3]) griff bei seinem weiteren Studium des Resorcinbenzeins auf das Benzotrichloridverfahren Doebners zurück, verwandelte den Rohstoff in das Chlorhydrat und erhielt aus dem Chlorhydrat durch Zersetzen mit Ammoniak eine Base, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Alkoholbenzolgemisch und dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 140° die gewünschte Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_3$ zeigte. Die Monomolekularität des Resorcinbenzeins glaubt dann Kehrmann durch eine Molekulargewichtsbestimmung seines Schülers T. M. Jones[4]), welche für Resorcinbenzein und Fluorescein die einfachen Werte er-

[1]) Ann. Chem. **360**, 175 (1908).
[2]) Dies. Journ. [2] **78**, 537 u. 540 (1908).
[3]) Kehrmann u. Dengler, Ber. **42**, 873 (1909).
[4]) Ann. Chem. **372**, 352 (1910).

gab, endgültig bewiesen zu haben; alle Ergebnisse früherer Forscher nimmt er als durch Verunreinigung des Resorcinbenzeins bedingt an. Da das Resorcinbenzein ein für die ganzen Triphenylmethanfarbstoffe im allgemeinen und für das Fluorescein im besonderen ungemein wichtiger Körper ist, wurde versucht, die Widersprüche aufzuklären.

Theoretischer Teil.

Abschnitt 1.

Über Resorcinbenzein.

Behandelt man die Schmelze aus Benzoesäure, Resorcin und Chlorzink mehrmals mit heißem Wasser, so gehen in das Wasser wenig Farbstoff, Resorcin, Benzoesäure, Zinkchlorid und merkwürdigerweise fast kein Dioxybenzophenon, obwohl Dioxybenzophenon der vorwiegend bei der Schmelze gebildete Körper ist und in heißem Wasser beträchtlich löslich ist.[1])

Wird nun der in Wasser nicht gelöste Rückstand mehrmals mit kaltem Alkohol behandelt, so färbt sich der Alkohol schließlich nur mehr schwach, und zurück bleiben ganz einheitliche, wetzsteinförmige Blättchen von hellbräunlicher Farbe, deren C-Gehalt 75 % beträgt.

Dieser C-Gehalt steigt auch durch das Trocknen bei 140°

---

[1]) Resorcinbenzein entsteht offenbar erst in zweiter Folge; Dioxybenzophenon vereinigt sich leicht mit Resorcin zu Resorcinbenzein, übrigens auch in schlechter Ausbeute. Da sich auch Fluorescein aus Dioxybenzoylbenzoesäure und Resorcin bildet, scheinen diese Triphenylcarbinole wohl überhaupt nicht nach dem gewöhnlich angenommenen Verlauf durch Wasserabspaltung zwischen Ketonsauerstoff und einem Wasserstoffatom zweier Phenole zu entstehen: $=C=(O+H_2)Ph._2$; der erste Schritt dürfte vielmehr beim Resorcinbenzein Wasseraustritt zwischen dem Benzoesäurehydroxyl und dem Resorcin, beim Fluorescein die Anhydridspaltung durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms sein, der zweite Schritt bei beiden

$$>C=O + H.C_6H_4.(OH)_2 = >C<^{OH}_{C_6H_4(OH)_2}$$

die Anlagerung des zweiten Resorcins an den Ketonsauerstoff des Dioxybenzophenons, bzw. der Dioxybenzoylbenzoesäure zu sein.

bis 170° nicht; der Körper verliert dabei nicht an Gewicht; kochendes Wasser, Äther, Benzol nehmen nichts auf; der Smp. 243°—244° verändert sich nicht. Löst man aber den Körper in kochendem Alkohol, so krystallisieren beim Erkalten ganz anders aussehende, braunrote, gestreckt rhombische Blättchen von blauem Glanz aus; die Zusammensetzung ist die gleiche (C = 75%); aber der Schmelzpunkt ist auf 320°—330° gestiegen, und wenn man die Blättchen bei 140° trocknet, so tritt ein Gewichtsverlust von etwa 10% ein und der Kohlenstoffgehalt steigt bis zu 78%.

Dampft man das alkoholische Filtrat ein, so erhält man Krystallblättchen von immer niedriger werdendem Kohlenstoffgehalt, und fügt man dem Alkohol Eisessig zu — Cohn und Doebner haben aus Eisessig-Alkoholgemisch umkrystallisiert — so erhält man schließlich Blättchen von eigentümlich silbergrauem Glanz, deren Kohlenstoffgehalt die von Cohn und Doebner gefundene Zahl 72% ergibt. Diese Krystalle geben nun auch die Aufklärung über die beschriebenen Vorgänge; kocht man nämlich diese Krystalle mit Wasser, oder dampft man die Alkohollösung bis zur Trockne ein und nimmt nun den Rückstand mit kochendem Wasser auf, so krystallisiert beim Erkalten aus dem Wasser reines 2,4-Dioxybenzophenon aus. Der ursprünglich gebildete Körper vom Smp. 243° ist also eine Verbindung des Resorcinbenzeins mit 2,4-Dioxybenzophenon, und zwar von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$, er ist also mindestens dimolekular. Die zweite unbeständige Verbindung (C = 72%) enthält auf ein Molekül $C_{19}H_{12}O_3$ ein Molekül Dioxybenzophenon. Die Behandlung mit ammoniakalischem Alkohol oder mit alkoholischer Salzsäure, bewirkt also in erster Linie die Trennung des eigentlichen Farbstoffs vom Dioxybenzophenon.

Die alkalische Behandlung der Grundstoffe der Benzoesäureschmelze führt indessen zu andern Körpern als die saure. In der alkoholisch ammoniakalischen Lösung wird zunächst das Dioxybenzophenon abgespalten und zur Hälfte durch Alkohol ersetzt:

$$(C_{19}H_{12}O_3)_4 + 2\,H_2O + 2\,C_{13}H_{10}O_3 \longrightarrow$$
$$(C_{19}H_{12}O_3)_4 + 2\,H_2O + C_2H_5.OH \quad (C = 76\,\%).$$

Auf dem Wasserbad geht ein Molekül Wasser weg und es hinterbleibt die Verbindung

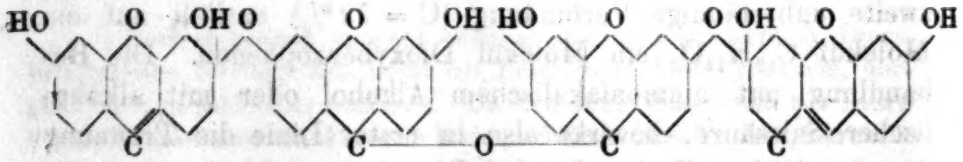
$$(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O + C_2H_5.OH \quad (C = 77\ \%),$$

bei 140° geht auch der Alkohol weg; der zurückbleibende tetramolekulare Körper $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O$ ist bei 140° beständig.

Auf das Wesen dieses tetramolekularen Körpers läßt sich vielleicht ein Schluß ziehen aus den Folgen, welche der Ersatz der Benzoesäure in der Cohn'schen Synthese durch Benzoesäureanhydrid hat. Die Ausbeute steigt dann von 20—25 g Rohstoff auf 30—35 g (auf 100 g Benzoesäure bzw. Anhydrid berechnet), und die Reinigung gestaltet sich viel leichter. Nimmt man für das Benzoesäureanhydrid eine dem Phthalsäureanhydrid entsprechende Vereinigungsart an, nur daß hier aus sterischen Gründen — wegen der offenen Kette — die beiden Carbonyle reagieren,

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=O \\ \quad\quad >O \\ C_6H_5-C=O \end{matrix} + H_2(C_6H_3.(OH)_2)_2 + H_2(C_6H_3(OH)_2)_2 ,$$

— diese Resorcinbenzeinsynthese entspräche dann genau der Fluoresceinsynthese, — so enthielte der neugebildete Körper noch die Sauerstoffbrücke des Anhydrids. Dieser Körper müßte also dimolekular, nicht chinoid und farblos sein. Die tetramolekularen farbigen Körper wären dann wohl am einfachsten als Chinhydrone folgender Formel — die dritten Phenyle sind hier und im folgenden weggelassen — aufzufassen.[1])



Als Grundlage des Benzoesäureresorcinbenzeins wäre diese Verbindung, die γ-Resorcinbenzein genannt sein möge, anzusehen. Bei der Behandlung mit Salzsäure nach der Kehrmannschen Methode liefert der Körper ein Gemenge dreier Chloride:

---

[1]) Durch die Art der Chinhydronbindung selbst soll keine Stellung zu den verschiedenen Hypothesen darüber genommen sein.

$(C_{19}H_{12}O_9)_4 + H_2O + 4HCl$ $(C_{19}H_{12}O_9)_3 + H_2O + 3HCl$ $C_{19}H_{12}O_9.HCl$
braunrot bräunlichgelb gelb,

worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Bei den Rohstoffen der von Kehrmann angewandten Doebner'schen Benzotrichloridsynthese führt die Behandlung mit Wasser und Alkohol nicht zu einem einheitlichen Körper. Es hinterbleibt dabei ein hellrotes Pulver, das unter anderen auch ziemlich viel Chlorhydrate enthält. Zieht man dasselbe im Soxhletapparat mit Alkohol aus, bis der anfangs dunkelbraun gefärbte Ablauf hellrot wird, so hinterbleibt in der Hülse ein ziegelrotes Pulver, auf 100 g Resorcin etwa 20 bis 25 g; bei derselben Auszugsdauer bleibt von dem Rohstoff der Benzoesäureschmelze höchstens 1 g ungelöst. Aus den Auszügen scheiden sich rote, seltner kupferglänzende (s. w. u.) Nadeln oder Blättchen aus; die erkalteten Alkoholfiltrate geben beim Versetzen mit Ammoniak nach Verjagen desselben einen neuen roten Niederschlag; die drei Ausbeuten — zusammen auf 100 g Resorcin und 80 g Benzoetrichlorid 40 – 45 g — besitzen ungefähr die gleiche Zusammensetzung. Erst die Alkoholmutterlauge, aus der das Ammoniak verjagt ist, gibt beim Einengen in der Farbe dem γ-Resorcinbenzein entsprechende braunrote Krystalle, die aber wechselnde Zusammensetzung zeigen. Behandelt man das Gemisch der roten Körper nach der Kehrmannschen Vorschrift mit rauchender Salzsäure in Alkohol, so bleiben stets ziemlich genau 25 % des Gemisches in der dunkelbraun gefärbten Lösung, während sich 75 % in Form des Chlorhydrats ausscheiden.

Wenn man die Dioxybenzophenonverbindung des γ-Resorcinbenzeins vom Smp. 243° kurz mit warmer alkoholischer Salzsäure behandelt, so scheidet sich der größte Teil des γ-Resorcinbenzeins ebenfalls in Form von Chlorhydrat aus. Läßt man jedoch die warme Salzsäure etwa eine Stunde lang einwirken, so bildet sich im Gegensatz zu dem Resorcinbenzein der Benzotrichloridsynthese eine dunkelbraune Lösung, die kein Chlorhydrat mehr ausscheidet und die völlig der obigen dunkelbraunen Lösung gleicht. Es scheint also das in der Benzotrichloridschmelze offenbar auch gebildete γ-Resorcinbenzein bzw. seine Dioxylbenzophenonverbindung durch die dabei massenhaft freiwerdende Salzsäure bereits z. T. in den

Zustand übergeführt worden zu sein, den die in der Benzoesäureschmelze entstandene Verbindung erst bei nachträglicher Behandlung mit Salzsäure annimmt. Die braunen Lösungen enthalten in beiden Fällen viel freies Dioxybenzophenon; der davon abgetrennte Farbstoff scheint ein Gemenge von γ-Resorcinbenzein mit einem braunen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$ zu sein. Die als Chlorhydrat ausgeschiedene Menge der Trichloridsynthese von etwa 75 % verliert bei der Umwandlung in die Base und erneuter Überführung in das Chlorhydrat auch bei öfterer Wiederholung nur mehr ganz wenig an Gewicht. Dieses Reinigungsverfahren führt also hier nicht mehr zu Verlusten; im Gegensatz dazu tritt beim γ-Resorcinbenzein wiederholt bei neuen Umwandlungen in das Chlorhydrat und in die Base infolge des Gehalts an dem veränderlichen tetramolekularen Chlorid ein neuer Verlust unter Bildung des braunen Farbstoffs ein.

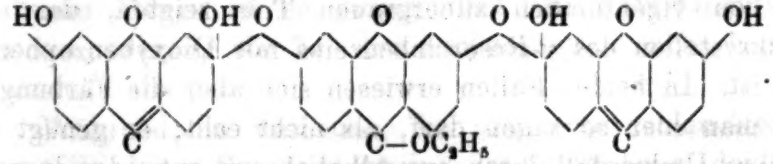
In dem nach Kehrmann aus dem Benzotrichloridrohstoff hergestellten Chlorid liegt aber ebenfalls kein einheitlicher Körper vor, sondern ein Gemenge von zwei Chloriden,

$$(C_{19}H_{12}O_3)_3 + H_2O + 3\,HCl \text{ und } (C_{19}H_{12}O_3)HCl,$$

und zwar ist das dem Kehrmannschen reinen Resorcinbenzein entsprechende zweite Chlorid in so geringen Mengen enthalten, daß es die Analysenergebnisse nicht beeinflußt. Krystallisiert man das daraus gewonnene Basengemenge aus Alkohol um, so erhält man wieder ein Gemisch zweier Basen, einer monomolekularen, $C_{19}H_{12}O_3$, und einer trimolekularen, $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + C_2H_5OH$ (bei 140° getrocknet); dabei gehen etwas beträchtlichere Mengen des ersten Resorcinbenzeins mit in Lösung und drücken die Kohlenstoffzahl des auskrystallisierenden Gemenges in die Höhe; man findet statt 78 % (Zahl des trimolekularen β-Resorcinbenzeins) meist 78,3—78,5 % C.

Erst wenn man das Basengemenge mit einem Alkoholbenzolgemisch behandelt, erfolgt eine Trennung. Das α-Resorcinbenzein $C_{19}H_{12}O_3$ ist in einem solchen Gemisch bedeutend leichter löslich als das β-Resorcin und wird daher durch dasselbe dem Gemenge entzogen. Auch reines Benzol, Aceton, Methylacetat lösen hauptsächlich α-Resorcinbenzein. Aus Alkohol krystallisiert es mit 1 Mol. Alkohol; es liefert das von Kehrmann als Prüfstein der Reinheit angegebene rein gelbe

Chlorhydrat und die rein goldgelben Salzsäurelösungen. Man erhält das trimolekulare Resorcinbenzein, das Hauptprodukt der Doebnerschen Synthese, rein, wenn man nach Entfernung des α-Resorcinbenzeins aus Alkohol umkrystallisiert, oder wenn man wie bei der Reinigung des γ-Resorcinbenzeins verfährt, die Base aus dem Chlorhydrat in alkoholischem Ammoniak löst und dann das Ammoniak verjagt. Die nach der ersten Methode erhaltenen Krystalle besitzen die Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + 3\,C_2H_5.OH$, wie das α-Resorcinbenzein auf ein Molekül Farbstoff ein Molekül Alkohol; aber sie verlieren beim Trocknen bei 140° nur etwa 11 % an Gewicht (zwei Moleküle Alkohol) (statt 13 %); und der Kohlenstoffgehalt steigt dabei nur bis auf 78 %. Nach der zweiten Methode (über Ammoniak) erhält man wasserhaltige Krystalle der Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + H_2O + 2\,C_2H_5.OH$. Die Base selbst ähnelt durchaus dem α-Resorcinbenzein, nur ist das Rot etwas dunkler; mit dem γ-Resorcinbenzein hat der Körper keine Ähnlichkeit. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man den durch heißen Alkohol gereinigten Rohstoff direkt mit alkoholischem Ammoniak kocht. Auch die Vereinigung von Dioxybenzophenon mit Resorcin führt in der Hauptsache zum β-Resorcinbenzein. Dasselbe ist wohl am einfachsten als Chinhydron zweier Moleküle Resorcinbenzein mit dem dazu gehörigen Phenolcarbinol zu betrachten; das fest haftende Molekül Alkohol ist wahrscheinlich ätherartig gebunden.



Sowohl β- wie γ-Resorcinbenzoin können auf die dem α-Resorcinbenzein entsprechende Zusammensetzung (C = 79 %) gebracht werden, wenn man sie längere Zeit bei 240° trocknet.

Kehrmann hält die dunkelfarbigen Krystalle für angefärbt durch die beträchtlichen Mengen dunkler Nebenprodukte, welche in beiden Schmelzen entstehen. Wenn diese Annahme richtig ist, müssen sich α- und β-Resorcinbenzein durch Färben mit jenen Nebenprodukten in das dunkelfarbige γ-Resorcinbenzein verwandeln lassen. Die Untersuchung jener

Produkte gestaltete sich außerordentlich mühsam und zeitraubend; der dunkle Farbstoff ist durchaus nicht in beträchtlichen Mengen vorhanden; aber er haftet ungemein hartnäckig an den beträchtlichen Mengen Dioxybenzophenon, zum Teil äußerlich, zum Teil sicher auch chemisch gebunden. Bei der Benzoesäuresynthese kommt noch eine weitere Schwierigkeit dazu; der dunkle Farbstoff ist in der Schmelze in Form einer Zinkverbindung vorhanden, aus der sich das Zink sehr schwer völlig entfernen läßt. Die reinsten dargestellten aschefreien Präparate stellen dunkelbraun- bis grünlichschwarze Pulver dar, die bei 140° getrocknet der Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_3 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$ entsprechen.[1])

Sowohl mit diesen Präparaten, als auch mit verschiedenen Farbstoffgemengen, wie sie die Verarbeitung der Nebenprodukte der Benzotrichlorid- oder Benzoesäuresynthese ergab, wurden Färbversuche angestellt, indem reines, viermal über das Chlorhydrat gereinigtes α- und β-Resorcinbenzein mit den Farbstoffen innig gemengt und das Gemenge im Soxhletapparat mit Alkohol ausgezogen wurden. Aus den Auszügen schieden sich zunächst stets im Gegensatz zu den γ-Resorcinbenzeinauszügen, die von vorneherein die braunroten, blau glänzenden Blättchen geben, die roten Nadeln des α- und β-Resorcinbenzeins aus; erst die kalten Alkoholfiltrate ergaben beim Einengen stark gefärbte Krystalle, die manchmal in Farbe und Glanz den Resorcinbenzeinkrystallen entsprachen, meist aber den eigentümlich silbergrauen Ton zeigten, der den Mischkrystallen des γ-Resorcinbenzeins mit Dioxybenzophenon eigen ist. In beiden Fällen erwiesen sich aber die Färbungen, wenn man hier so sagen darf, als nicht echt; es genügt ein einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol, um entweder je nach dem Vorwiegen der Resorcinbenzeine oder der Farbneben-

[1]) Der Körper wäre demnach im Gegensatz zu der schon beschriebenen unbeständigen eine beständige Verbindung von einem Molekül eines Resorcinbenzeinhydrats mit einem Molekül Dioxybenzophenon. Dem entspricht das ganze Verhalten des Körpers selbst wie der ganzen Schmiere, die als Nebenprodukt erhalten wird; wenn man diese Körper so weit hat, daß sie weder an Wasser noch an Benzol, noch an Äther mehr Dioxybenzophenon abgeben, und man erhitzt dieselben mit Säuren oder mit Alkalien, erhält man wieder Gemische, aus denen sich Dioxybenzophenon und Resorcinbenzein isolieren lassen.

produkte immer braunere oder immer hellrotere Krystalle zu erhalten, während γ-Resorcinbenzein durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Farbe und Glanz nicht verändert wird. Die Entstehung der Farbe des γ-Resorcinbenzeins durch Anfärbung von α- und β-Resorcinbenzein mit den Nebenprodukten ist also kaum wahrscheinlich.

Bei der Benzotrichloridsynthese werden manchmal aus Alkohol Blättchen von prachtvollem Kupferglanz erhalten. Diese Färbung ist ebenfalls nicht echt; die Krystalle verlieren schon bei öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Kupferglanz und gehen zunächst in Krystalle von sattem Rot über; durch weitere Reinigung liefern sie α- und β-Resorcinbenzein. Diese Färbung konnte nachgeahmt und ihre Ursache dadurch nachgewiesen werden. Wenn man Benzoesäure mit Resorcin und Zinkchlorid bei etwa 250°—270° im Metallbade zusammenschmilzt, so entsteht ein in allen Lösungsmitteln, außer Anilin und Nitrobenzol, sehr schwer löslicher Farbstoff von braunroter Farbe, der sich auch in Alkalien und Säuren sehr schwer löst und keine Salze bildet; auf dem Platinblech verbrennt er, ohne zu schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{14}O_4$; er verliert bei 140° nicht an Gewicht. Mengt man diesen Farbstoff mit α- und β-Resorcinbenzein und extrahiert mit Alkohol, so fallen entweder rote oder kupferglänzende Krystalle aus, die von den aus der Schmelze selbst erhaltenen nicht zu unterscheiden sind. Die färbende Menge ist so gering, daß die Analysenergebnisse bei den echten, wie bei den nachgeahmten nicht beeinflußt werden.

Während die Versuche, die braunroten, blauglänzenden Krystalle des γ-Resorcinbenzeins durch Färbung des reinen Resorcinbenzeins nachzuahmen, mißglückten, führte ein anderer Weg zum Ziel. Wenn man reinstes Resorcinbenzein in ammoniakalischer Lösung längere Zeit an der Luft dem Licht ausgesetzt stehen läßt, so färbt sich die Lösung immer dunkler; säuert man dann an und krystallisiert den Niederschlag aus kochendem Alkohol um, so fallen, je nach der Zeit der Einwirkung, zunächst noch rote oder auch gleich braunrote Krystalle aus; die kalten Filtrate ergeben beim Einengen braunrote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz, deren Farbe

beständig ist. Der Vorgang dieser Umwandlung läßt sich beschleunigen, indem man der ammoniakalischen Lösung Wasserstoffsuperoxyd zusetzt; nach 12 Stunden muß dann die Einwirkung unterbrochen werden, weil sonst krystallisierende Verbindungen nicht mehr gewonnen werden. Leider ist die Umwandlung keine glatte, sondern es gehen gleichzeitig weitere Zersetzungen, Abspaltung von Dioxybenzophenon, Schmierenbildung neben her; man erhält daher immer Gemische. Das bei der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung aus reinstem Resorcinbenzein entstehende Gemenge entspricht in seiner Beschaffenheit einem Gemisch der Rohgemenge aus der Benzotrichloridschmelze und der Benzoesäureschmelze; man erhält wieder mit kaltem Alkohol dunkle, beim Verdunsten schwarze Schmieren hinterlassende Farbstofflösungen, aus denen sich Dioxybenzophenon und dunkle Farbstoffe in Form grünlich schwarzer oder brauner Pulver gewinnen lassen, daneben α- und β-Resorcinbenzein und die dem γ-Resorcinbenzein in Aussehen und Verhalten entsprechenden Krystalle.

Das γ-Resorcinbenzein würde nach diesem Vorgang als ein Oxydationsprodukt des Resorcinbenzeins erscheinen, was in den angenommenen Formeln nicht zum Ausdruck käme.

Diese Art der Beziehung ist ebenso auffallend, wie die Bildung des Phenyldioxyxanthens bei der Behandlung des Resorcinbenzeins mit wäßrigem alkoholischem Kali[1]); zu erwarten wäre dabei die Bildung des dem chinoiden Resorcinbenzein entsprechenden Carbinols, $C_{61}H_5.C.OH.(C_6H_3.OH)_2O$, an Stelle des Xanthens. Diese Bildung wirft aber vielleicht auf die Rolle des Oxydationsmittels bei dem Übergang des α- und β-Resorcinbenzeins in γ-Resorcinbenzein einiges Licht; offenbar entsteht das für die Chinhydron- und Anhydridbildung nötige Carbinol erst sekundär aus dem unter dem Einfluß des Alkalis gebildeten Xanthen durch Oxydation. Bei der Oxydation des Reduktionsproduktes des Resorcinbenzeins[2]) $C_{19}H_{12}O_3$ mit Bleisuperoxyd in ammoniakalischer Lösung werden die braunroten Krystalle des γ-Resorcinbenzeins erhalten.

---

[1]) Dies Journ. [2] 78, 541 (1908).

[2]) Doebner, Ann. Chem. 217, 234 (1883); H. v. Liebig, dies. Journ. [2] 78, 538 (1908).

Kehrmann hält die Monomolekularität des α-Resorcinbenzeins bewiesen durch Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol. Nun liegen auch chemisch keine Gründe vor, die für eine Polymolekularität dieser Verbindung sprechen, während beim β- und γ-Resorcinbenzein, wie oben ausgeführt, ohne Annahme von Tri- und Tetramolekularität die Analysenergebnisse nicht zu erklären sind, mag man dabei nur an eine physikalische Anlagerung oder eine chemische Bindung denken. Aber ob den Molekulargewichtsbestimmungen derartiger Farbstoffe in Phenol an sich eine erhebliche Beweiskraft zuzusprechen ist, erscheint nicht über alle Zweifel erhaben. Das α-Resorcinbenzein löst sich ebenso wie in Benzol und Aceton leichter in Phenol, als die zwei anderen. Die kryoskopische Bestimmung Kehrmanns ergab statt der berechneten Zahl 288 das Molekulargewicht 222. Auffallenderweise gab eine von mir veranlaßte Molekulargewichtsbestimmung allerreinsten α-Resorcinbenzeins fast genau dieselbe Zahl (224). Kehrmann und Jones[2]) betrachten als Fehlerquelle vom Phenol angezogene Feuchtigkeit und berechnen aus einigen Versuchen eine Korrektionszahl 0,11°. Bei der Anwendung dieser Korrektionszahl ergibt sich bei dem Jonesschen Versuch statt 288 die Zahl 320, bei dem von mir veranlaßten Versuch die Zahl 293, in letzterem Fall also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie. Merkwürdig ist die Allgemeingültigkeit dieser Korrektionszahl; wenn die Fehlerquelle wirklich vom Phenol angezogene Feuchtigkeit ist, so ist ein genaues Verhältnis der aufgenommenen Menge Feuchtigkeit zu der angewandten Menge Phenol nicht zu erwarten, da diese Menge doch wohl mehr von der geringen, ungefähr gleichbleibenden Oberfläche der Phenollösung, die mit der Luft in Berührung kommt, abhängen dürfte, als von der Gesamtmasse. Die Zahl stimmt aber ebenso gut bei 22 g wie bei 42 g Phenol (Methyloxyfluoran- und Fluoresceinbestimmung Jones); bei den 35 g, die in der Kehrmannschen und bei den 16 g, die in der von mir veranlaßten Resorcinbenzeinbestimmung verwendet wurden. Man möchte hier fast irgend eine andere Beziehung dieser Zahl vermuten. Kehrmann-

[2]) S. M. Jones, Dissertation, Basel 1911, S. 38.

Jones prüften auch durch eine Elementaranalyse des aus dem Phenol zurückgewonnenen Resorcinbenzeins, ob nicht vielleicht eine Verbindung zwischen Phenol und Substanz stattgefunden hätte, geben aber leider weder die Analyse, noch die Art der Zurückgewinnung an.

Es ist nämlich ziemlich unwahrscheinlich, daß dabei keine Verbindung stattfinden soll, da Resorcinbenzein mit Anilin und mit Nitrobenzol mit größter Leichtigkeit Additionsverbindungen gibt, und zwar tetramolekularer Art, auf vier Moleküle Resorcinbenzein trifft ein Molekül Anilin, bzw. Nitrobenzol. Eine solche entsprechende tetramolekulare Verbindung mit Phenol ließe sich aber, ebensowenig wie Verbindungen unter anderen Verhältnissen, durch Elementaranalyse nicht nachweisen, da die Zahlen jeweilig viel zu nahe bei einander liegen. Die kochende Anilinlösung scheint, wie eine Siedeerhöhungsbestimmung ergab (453 gef.; 288 + 2 Anilin = 474) das Resorcinbenzein mit 2 Mol. Anilin verbunden zu enthalten. Fluorescein ist in siedendem Anilin mit 1 Mol. Anilin verbunden. (Ber. 425; gef. 428).

Die Nitrobenzol- und Anilinverbindungen[1]) krystallisieren wie die Phenolverbindung in schönen, sattroten Nadeln.

Die Neigung zur Polymolekularität tritt übrigens auch schon beim Resorcin selbst deutlich hervor, wenn es in farbige Körper übergeht. Die von Barth und Weidel[2]) beschriebenen farbigen Resorcinäther sind di- und tetramolekular. Hesse[3]) hat einen als trimolekularen Resorcinäther angesprochenen Körper dargestellt, der aber vielleicht identisch mit dem von Kehrmann und Jones dargestellten 3-Oxyfluoron ist.[4]) (?) Wenn man die beim Reinigen der durch Benzotrichloridresorcinbenzeinsynthese erhaltenen kalten Alkohollösungsrückstände wiederholt in Ammoniak löst und das Ammoniak wieder verdampft, erhält man schließlich eine tiefblaue Lösung. Der zugrunde liegende Farbstoff erwies sich als identisch mit

[1]) Doebner erwähnt bereits die Aufnahme von Anilin in die Resorcinbenzeinkrystalle beim Umkrystallisieren aus Anilin, meint aber, das Anilin ließe sich sehr schwer völlig entfernen. Das ist nicht richtig; schon das Umkrystallisieren aus Alkohol genügt, um das Anilin oder Nitrobenzol völlig zu verdrängen.

[2]) Ber. 10, 1464 (1877).

[3]) Ann. Chem. 289, 61. [4]) Daselbst 372, 345 (1911).

dem bereits mehrfach dargestellten Farbstoff[1]), der langsam entsteht, wenn man Resorcin allein mit Ammoniak an der Luft stehen läßt, schneller, wenn der Lösung Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird. Analysen des Körpers liegen bis jetzt noch nicht vor; er enthält auf drei Moleküle Resorcin ein Molekül Stickstoff, ist also trimolekular. Interessanterweise stimmen auch die Analysenergebnisse des braunen Farbstoffes, der entsteht, wenn man Resorcin allein mit Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt (wobei ein „Chinon" des Resorcins hätte erhalten werden können), am besten auf ein trimolekulares Derivat, das genau dem Ammoniakderivat entspricht, wenn man in demselben sich den Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt denkt. Sowohl der blaue Farbstoff von der Formel $C_{18}H_{13}O_7N$ wie der braune von der Formel $C_{18}H_{14}O_8$ enthalten mehr Sauerstoff, als dem Resorcin entspricht; es liegt beiden offenbar ein Trioxybenzol zugrunde. Wenn man die blaue Farbstofflösung mit Ammoniumsulfatlösung aussalzt, wird sonderbarerweise glatt ein Molekül Ammoniumsulfat in den Farbstoff aufgenommen.

Abschnitt 2. Über Fluorescein.

Entsprechend der hellroten und der dunkelbraunroten Form des Resorcinbenzeins sind auch vom Fluorescein zwei Formen bekannt, die helle, gelbe, in Äther und Alkohol leicht lösliche und die dunkelrote, in Äther und Alkohol schwer lösliche. Die gelbe Form gilt also sehr labil und ist, obwohl die Frage der Chromoisomerie jetzt stark in den Vordergrund getreten ist, wenig durchforscht. Baeyer hat gelbe Krystalle aus Methylalkohol beobachtet, in denen er Methylalkohol vermutet, er hat sie indessen weder isoliert, noch analysiert.

Wenn man frisch aus Alkalilösung ausgefälltes Fluorescein in Äther aufnimmt, den Äther mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkali durchschüttelt und dann abdestilliert, so hinterbleiben blumenkohlartige Gebilde, die beim Trocknen in ein feines, hellgelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5$ zerfallen, oder gleich ein Brei dieses Pulvers. Diese

[1]) Traub u. Hoch, Ber. 17, 2615 (1884), Ref. 492; Benedikt u. Jahn, Wien. Mon. 5, 534; Würster, Ber. 20, 2938.

gelbe Form, die α-Fluorescein genannt sei, löst sich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton, etwas schwerer in Äther, schon in der Kälte. Eine gelbe Form von ähnlichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung erhält man wenn man Fluorescein aus Ameisensäure umkrystallisiert. Die verdünnte Acetonlösung erscheint fast farblos, hinterläßt aber wie der Essigester vorwiegend dunkelrotes Fluorescein, die Äthylalkohollösung hinterläßt nur rotes Fluorescein, die Methylalkohollösung gelbe Methylalkoholkrystalle mit dunkelrotem Pulver gemischt, selten auch nur gelbe Krystalle. Man erhält aber nur gelbe oder wenigstens vorwiegend gelbe Krystalle, wenn man die trockene ätherische Lösung mit Methylalkohol versetzt und den Äther in der Kälte abdunsten läßt. Die Krystalle enthalten auf ein Molekül $C_{20}H_{12}O_5$ ein Molekül Methylalkohol. Löst man wiederholt in Äther, so hinterläßt der Äther stets einen größeren Teil in Form des dunkelroten Pulvers und nur einen kleinen Teil in Form des gelben Pulvers; die Form ist also nicht ätherfest. Gelbe Krystalle aus Äther kommen dabei nicht vor.

Geht man statt von der üblichen Lösung des Fluoresceins in überschüssigem Alkali von einer Lösung des Fluoresceindinatriumsalzes aus, säuert dieselbe mit Schwefelsäure an und äthert aus, so hinterläßt der Äther beim langsamen Verdunsten an den Wänden haftende Krusten von großen, klaren, gelben Krystallen, die auf vier Moleküle $C_{20}H_{12}O_5$ ein Molekül Wasser und vier Moleküle Äther enthalten, der im Schmelzpunktsröhrchen erst über 140° entweicht. Der Körper läßt sich aus Äther umkrystallisieren und kommt aus verdünnten Lösungen manchmal auch in Form schöner einzelner Krystalle, hexagonaler Plättchen heraus. Unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln getrocknet, ist er sehr beständig, feucht wird er unter dem Einfluß des Lichtes leicht in die rote Form umgelagert. Diese zweite gelbe Form, β-Fluorescein, färbt sich beim Erhitzen auf 140° — 150°, wobei der Äther natürlich weggeht, bräunlich, nicht rot, und behält ihre Krystallform bei; diese braune Form ist, wie ursprünglich die gelbe, in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester kalt noch löslich. Das Molekül Wasser geht erst bei 200° weg, und der Körper wird dann rot. Gegen Methyl-

alkohol verhält sich der Körper ähnlich wie die erste α-Form. Die Äthylalkohollösung hinterläßt kalt und warm fast nur rotes Fluorescein und ganz wenig gelbes Pulver. Diese Form ist also wohl äther-, aber nicht alkoholfest. Sehr sonderbar ist, daß sich zu ihrer Darstellung die Dinatriumsalzlösung nicht durch die Dikaliumsalzlösung ersetzen läßt, letztere liefert wie die überschüssige Alkalilösung fast nur rotes Fluorescein.

Wenn man Fluorescein durch Erhitzen von Dioxybenzoylbenzoesäure darstellt[1]), so werden zwei Formen gebildet, eine rote und eine gelbe. Die rote hinterbleibt nach Entfernung der Phthalsäure und Behandlung des Rückstandes mit kaltem Alkohol in Form glänzender dunkelroter, hexagonaler Blättchen, in einer Form, die auf keine andere Weise erhalten werden kann. Sie weicht in ihren Eigenschaften etwas von dem gewöhnlichen, aus Alkohol umkrystallisierten roten Fluorescein ab, dessen undeutlich krystallinische Form sie beim Umkrystalilsieren annimmt. Neben dieser roten Form wird auch ein gelbes Fluorescein von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O$ gebildet, γ-Fluorescein, das in kaltem Alkohol löslich ist und sich daraus beim langsamen Verdunsten als hellgelbes, fein krystallinisches Pulver abscheidet; es läßt sich wiederholt aus kaltem Alkohol umkrystallisieren, ist also bis zu einem gewissen Grade alkoholfest. Durch Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol wird es völlig in die rote Form umgewandelt.

Wenn man die Mono- oder Dikalium- oder Natriumsalze des Fluoresceins einige Zeit lang auf 300°—350° erhitzt, so bleiben die Salze mit Ausnahme einer ganz geringen Menge flimmernder Krystallblättchen, einer noch nicht näher untersuchten Alkaliverbindung, wasserlöslich; säuert man die Lösung an und äthert aus, so hinterläßt der Äther Krystallkrusten, die genau wie die des β-Fluoresceins, nur dunkler aussehen und Äther enthalten. Während aber die Lösung des β-Fluores-

[1]) Die Reaktion dürfte wohl ähnlich wie die Benzilsäureumlagerung dimolekular verlaufen:

$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$$
$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$$
$$COOH.C_6H_4.CO.C_6H_3.(OH)_2$$
$$COOH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$$

ceins in Alkohol rotes Fluorescein gibt, erstarrt die alkoholische Lösung dieses δ-Fluoresceins zu einem Brei schimmernder, sehr feiner Nädelchen von eigentümlicher, hell chamoisartiger Farbe. Diese Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5$ stellen die stabilste Form eines hellen Fluoresceins dar; man kann sie sogar in Alkohol kochen, und was ebenfalls keine der vorhergehenden Formen verträgt, in Natronlauge lösen, wieder ausfällen und wieder ausäthern; ein Teil geht dabei allerdings auch in die rote Form über; ein anderer Teil wird aber wieder in den charakteristischen Nädelchen erhalten. Von sämtlichen gelben Formen der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5$ haben sich, dank ihrer Löslichkeit in Aceton, Molekulargewichtsbestimmungen ausführen lassen, die in der Lösung monomolekulares Fluorescein ergeben haben. Wenn man eine Erklärung für die Verschiedenheiten suchen will, so wird wohl keine andere übrig bleiben als die, die ich schon in der Arbeit über die Dioxytritanonäther vorgeschlagen und z. T. experimentell begründet habe[1]), daß nämlich die Phenyle im Triphenylmethan nicht immer frei beweglich um den Methankohlenstoff sind, sondern unter bestimmten Umständen in ihrer Stellung festgelegt sind und dann verschiedene Stellungen zu einander einnehmen können. Wenn aber die gelben Formen monomolekular sind, und man ihnen nicht etwa lactoide Konstitution zuschreiben will, ist es wohl die einfachste Erklärung für die dunkelrote Farbe des gewöhnlichen Fluoresceins, anzunehmen, daß hier polymolekulare Chinhydrone des Fluoresceins vorliegen, die durch Alkalien und Säuren und bei der Darstellung der Abkömmlinge zur monomolekularen hellen Form aufgespalten werden. Die tiefere Farbe der Chinhydrone findet nach meiner Farbtheorie[2]) durch die Parallelschaltung neuer Doppelbindungen eine einfache Erklärung. Kehrmann hält allerdings auch für die rote Form die Monomolekularität durch eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol erwiesen. Aber wenn man rotes Fluorescein in Phenol löst, so wird eben in Wirklichkeit nicht von der roten, sondern von der gelben Form das Molekulargewicht bestimmt. Es läßt sich

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 357 (1906).
[2]) Das [2] 74, 363 (1906); Ann. Chem. 360, 143 (1908).

das sehr leicht nachweisen, indem man die Phenollösung erstarren läßt und das Phenol durch Benzol oder Äther herauslöst; es hinterbleiben dann die gelben Blättchen einer Phenolverbindung des Fluoresceins.

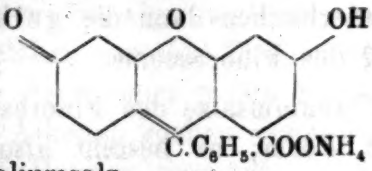
Die gelben Oxoniumsalze des Fluoresceins sind natürlich Salze der gelben Form; es besteht also hier kein Widerspruch, wie v. Baeyer[1]) meint, mit der allgemeinen Regel, daß Oxoniumsalze immer dunkler gefärbt seien als die Basen. Vermutlich gibt es auch vom Resorcinbenzein eine gelbe Form, worauf verschiedene Beobachtungen hindeuten.

Abschnitt 3. Über Alkalisalze der Fluoresceinreihe.

Gegen die Chinhydronnatur des roten Fluoresceins könnte die tiefdunkelrote Farbe der alkalischen Lösungen ins Feld geführt werden. Es sind zwar regelmäßig die Alkalisalze farbiger Phenole tiefer gefärbt als die Säuren selbst; immerhin ist der Gegensatz zwischen der hellgelben Farbe des monomolekularen Fluoresceins und der tiefdunkelroten Farbe der Salzlösungen zu schroff, um auf diese Regel allein zurückgeführt zu werden. Die Alkalisalze des Fluoresceins sind bis jetzt wenig durchforscht. v. Baeyer hat aus der ätherischen Lösung des Fluoresceins durch alkoholisches Ammoniak ein nicht analysiertes Ammoniumsalz erhalten, das als sehr zersetzlich beschrieben wird und schon im Exsiccator Ammoniak verliert. Wenn man Fluorescein in alkoholischem Ammoniak löst und das Ammoniak verjagt, krystallisieren aus der Lösung schöne, braunrote, blauglänzende Blättchen eines Fluoresceinammoniumsalzes aus. Dieses Salz, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_5.NH_4 + C_2H_5.OH$ besitzt, ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig; erst bei langem Erhitzen auf 150°—170° wird Ammoniak und Alkohol abgespalten. Die Zusammensetzung des Salzes ist nicht ohne Interesse für die Konstitution des Fluoresceins; wenn man nämlich nicht etwa den Alkohol ätherartig gebunden an das Mittelkohlenstoffatom annimmt, läßt sich der Gehalt von fünf Atomen Sauerstoff nur mit der chinoiden Konstitution ver-

[1]) Ann. Chem. 372, 107 (1910).

einigen; das Carbinol würde 6 Atome erfordern. Die ganze entsprechende Zusammensetzung



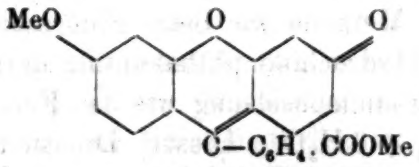
besitzt das Monokaliumsalz

$$C_{20}H_{11}O_5K + C_2H_5.OH,$$

das leicht aus der alkalisch-alkoholischen Lösung des Fluoresceins durch Übersättigen mit Fluorescein in schönen Krystallen erhalten werden kann, während das Natriumsalz zu leicht löslich ist. Dieses Salz krystallisiert in zwei Formen: in orangegelben, an das Fluoresceinsulfat erinnernden oder hellrot schimmernden Nadeln und in dunkelroten Krystallkrusten; die dunklere Farbe hängt indes nur von der Größe der Krystalle ab, zerdrückt geben sie ein orangegelbes Pulver. Beide Salze werden durch Wasser schon in der Kälte zersetzt; das Fluorescein scheidet sich dabei in Form feiner, eigentümlich schimmernder, beim Absaugen selbst durch gehärtete Filter gehender Nädelchen von hellrötlicher Farbe aus. Das Fluorescein verhält sich also hier wie ein Lacton. Zum Vergleich wurden die noch unbekannten Monokaliumsalze des Fluorans und des Hydrochinonphthaleindimethylesters dargestellt; beide liefern große, schöne farblose Krystalle. Beide verhalten sich in der Tat ähnlich. Die Salze lösen sich in Wasser zunächst klar auf mit neutraler Reaktion; alsbald aber tritt Trübung und Ausscheiden des Lactons ein und die Reaktion wird alkalisch. Immerhin dauert die Umwandlung in das Lacton geraume Zeit, viel länger, als die fast momentan erfolgende Spaltung des Fluoresceinkaliumsalzes.

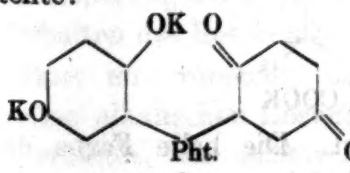
Trägt man in warme, wäßrige alkalische Lösungen des Fluoresceins Fluorescein in kleinen Mengen ein, so erfolgt nach Zusatz einer vom Überschuß an Alkali abhängigen Menge ein plötzlicher Farbenumschlag von Dunkelrot in Hellrot; weitere Mengen Fluorescein sinken von da an ungelöst zu Boden. Dampft man diese Lösungen nach Abfiltrieren des Fluoresceins auf dem Wasserbad zur Trockne, so hinterbleibt eine grünschwarze, blauglänzende Masse, ein beim Zerreiben rotes Salz von stets konstanter Zusammensetzung, das Dinatrium-, bzw.

Dikaliumsalz des Fluoresceins. Es enthält auf ein Molekül $C_{20}H_{10}O_5.Me_2$ drei Mol. H_2O, die selbst bei 140° nicht weggehen. Die Salze lösen sich wieder glatt in Wasser ohne Abscheidung von Fluorescein; Kohlensäure fällt Fluorescein zum Teil aus. Die Lösungen dieser Dialkalisalze sind nun ganz entsprechend wie die Lösungen der Resorcinbenzeinmonoalkalisalze nicht dunkelrot, sondern durchsichtig hellrot, zeigen also eine Farbvertiefung, wie sie bei den chinoiden Phenolsalzen durchaus gewöhnlich ist; auch die Farbe des zerriebenen festen Salzes ist viel heller rot, als die des freien roten Fluoresceins. Die Carboxylgruppe ist also selbst bei der Salzbildung auf die Farbe kaum von Einfluß. Versetzt man diese hellroten Lösungen mit einer Spur freien Alkalis, so tritt sofort Umschlag in Dunkelrot ein. D. h. aber nichts anderes, als daß der dunkelroten Farbe der alkalischen Fluoresceinlösungen nicht das normale Salz

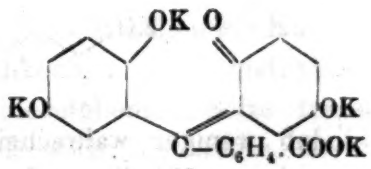


zugrunde liegen kann; es muß bei Zufügung von Alkali zu der Lösung des normalen Salzes irgend etwas Neues eintreten.

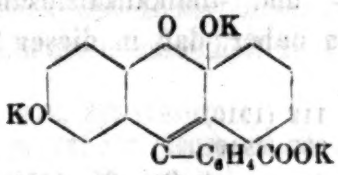
Auf Grund meiner Fluorescenztheorie habe ich sowohl für die sauren, wie für die alkalischen Lösungen des Fluoresceins Sprengung der Sauerstoffbrücke angenommen und im Anschluß daran der soviel umstrittenen Frage der Hydrochinonphthaleinsalze eine Lösung zu geben versucht, indem ich den blauen Salzen des Hydrochinonphthaleins die folgende Formel I [1]) erteilte:



I



II



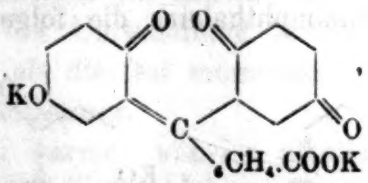
III

[1]) Ann. Chem. 360, 165 (1908).

In seiner Abhandlung über die Abkömmlinge des Tritanols[1]) hat A. v. Baeyer meinen Gedanken der Brückensprengung — vorläufig für die alkalischen Lösungen — aufgegriffen und für das Hydrochinonphthalein die Formel II aufgestellt.

Kehrmann[2]) hält statt dieser orthochinoiden eine orthochinolide Formel III für wahrscheinlicher.

Nach II wäre das Hydrochinonphthalein in den violetten Alkalisalzen vierbasisch, nach III wäre es dreibasisch. Wie Richard Meyer und Ferd. Posner[3]) mit Recht hervorheben, sind diese Formeln aber bereits widerlegt durch den von R. Meyer und O. Spengler[4]) geführten Nachweis, daß die roten Phenolphthalein- und die violetten Hydrochinonphthaleinsalze in Lösung nur zwei Atome Metall enthalten, also zweibasisch sind. Vom Phenolphthalein sind auch die festen Salze analysiert[5]); vom Hydrochinonphthalein habe ich nach der gleichen Methode wie beim Fluoresceindinatriumsalz das feste violette Hydrochinonphthaleinsalz dargestellt; es besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Fluoresceinnatriumsalz $C_{20}H_{10}O_5.K_2 + 3H_2O$. Dieser Dibasicität des Salzes trägt meine Formel I bereits Rechnung; bei der von mir am Kaliumsalz des Hydrochinonphthaleindimethylesters nachgewiesenen Unbeständigkeit dieser Säuresalze ist das Bestehenbleiben der Lactongruppe in der schwach alkalischen Lösung leicht zu verstehen. Übrigens läßt sich auch bei Annahme eines Carboxylsalzes die Dibasicität formulieren, wenn man doppelchinoide Konstitution annimmt,



was indeß weniger wahrscheinlich ist. Die helle Farbe der Fluoresceinmonoalkali- und -dialkalisalzlösungen rührt nach dieser Auffassung dann daher, daß in diesen Salzen die Sauer-

[1]) Ann. Chem. 372, 112 (1910).
[2]) Ann. Chem. 372, 337 (1910).
[3]) Ber. 44, 1954 (1911). [4]) Ber. 38, 1326 (1905).
[5]) R. Meyer u. K. Marx, Ber. 41, 2446 (1908).

stoffbrücke noch nicht gesprengt ist; bei weiterem Zusatz von Alkali tritt Sprengung der Brücke und damit die tiefdunkelrote, in der Aufsicht manchmal direkt blau erscheinende Farbe der alkalischen Lösungen ein. Eine orthochinoide Umlagerung, wie sie v. Baeyer annimmt, wäre dabei nicht ausgeschlossen; doch würde zur Erklärung der dunkleren Farbe wohl auch die Anhäufung der phenolischen Alkalisalzgruppen genügen.

Kehrmann[1]) wendet dagegen ein, wenn die Brücke in alkalischer Lösung aufgespalten wäre, müßten bei der Alkylierung mit Halogenalkyl die freien Hydroxyle mit alkyliert werden. Der Grund ist kaum stichhaltig; bei Verbindungen, deren Hydroxyle aus sterischen Gründen zur Ringschließung neigen, ist diese Neigung zur Ringbildung, d. h. zur Bildung innerer Äther sehr häufig größer als zur Bildung der äußeren; selbst die in wäßriger Lösung sehr beständigen Mono- und Trialkalisalze des 2,4-Dioxytritansäurelactons, $C_{20}H_{13}O_4Na_3$, liefern z. B. bei der Einwirkung von Halogenalkyl das Lacton zurück, und keinen Ester. Auch Hydrochinonphthaleindimethylester läßt sich mit Halogenalkyl nicht weiter verestern. Den Versuch einer ausführlichen Begründung der sterischen Verhältnisse habe ich schon früher[2]) unternommen und möchte deshalb hier nicht noch einmal darauf zurückkommen.

Während der Einwand, den Kehrmann gegen die Hypothese der Sauerstoffbrückenöffnung erhebt, also kaum als durchschlagend angesehen werden kann, scheint mir die Zusammensetzung der Alkalisalze ein außerordentlich schwerwiegender Einwand gegen die Kehrmannsche orthochinoide Formulierung der Fluoranfarbstoffe zu sein. v. Baeyer hat dem Verhalten des Resorcinbenzeins[3]) gegen Alkalien ein Kapitel gewidmet und versucht, durch Einkochen einer methylalkoholischen alkalischen Lösung von Resorcinbenzein Salze desselben zu erhalten, was selbstverständlich mißlingen mußte, da schon das einfache Kochen des Resorcinbenzeins mit alkoholischem Kali das Resorcinbenzein zum Teil in Dioxybenzophenon und

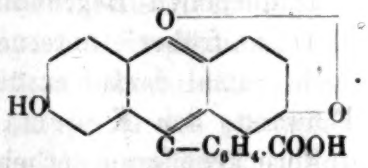
[1]) Ann. Chem. **372**, 337 (1910).

[2]) Dies. Journ. [2] **74**, 377 (1900); daselbst [2] **76**, 280 (1907); Ann. Chem. **360**, 161 (1908).

[3]) Ann. Chem. **372**, 114 (1910).

Resorcin zerlegt, zum Teil in sein Reduktionsprodukt verwandelt, wie ich gezeigt habe.[1]) Nun sind aber Kalium- wie Natriumsalz des Resorcinbenzeins leicht darzustellen, indem man Resorcinbenzein in 10—15 prozent. wäßriger Natron-, bzw. Kalilauge kochend löst; beim Erkalten scheiden sich dann die Salze zunächst meist als dicke, schwarze Schmieren aus, die dann beim Stehen alsbald zu einem Brei prächtiger hellroter Blättchen oder Nadeln erstarren. Diese Salze besitzen die Zusammensetzung $C_{19}H_{11}O_3.Me$. Resorcinbenzein ist also einbasisch. Soll angesichts dieser Tatsache die Kehrmannsche Formel (S. 98) aufrecht erhalten werden, so müßte man annehmen, daß die Bindung des vierwertigen Sauerstoffs mit dem zweiwertigen fest genug ist, um der Einwirkung 10 prozent. Alkalilösung Widerstand zu leisten, oder, da diese Bindung nach Kehrmann ja salzartiger Natur ist, daß die Oxoniumbasen viel stärkere Basen sind, als Natron- und Kalilauge, was allen Erfahrungen widerspricht.

Derselbe Grund spricht auch gegen die von Green und King[2]) für das Hydrochinonphthalein aufgestellte orthochinoide Formel mit vierwertigem Sauerstoff:



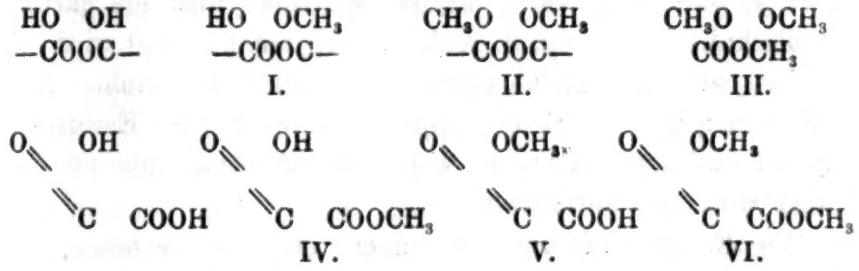
v. Baeyer[3]) bezeichnet es als auffallend, daß das Fluoran bei der Behandlung mit Alkalien keine blauen oder violetten Färbungen gibt, da hier die Bedingungen zur Bildung eines o-Methylenchinons (unter Aufspaltung der Brücke) der Formel nach gegeben seien.

Wie ich schon in meiner Fluorescenztheorie[4]) hervorgehoben habe, fehlen beim Fluoran die für die Aufspaltung günstigen Bedingungen, nämlich die symmetrische Belastung des Brückenphenyls mit Hydroxylen oder Alkoxylen; es müssen hier, um die Brücke aufzuspalten, sehr viel energischere Mittel

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 540 (1908).
[2]) Ber. 39, 2365 (1906).
[3]) Ann. Chem. 372, 113 (1910). [4]) Das. 360, 165 (1908).

angewendet werden, als bei den substituierten Körpern. Von solchen Mitteln habe ich a. a. O. die starke Schwefelsäure erwähnt. Aber auch starkes Alkali scheint die Aufspaltung herbeiführen zu können. Wenn man nämlich frisch dargestellte Krystalle des Monokaliumsalzes des Fluorans in geschmolzenes Alkali fallen läßt, so färben sich diese Krystalle sofort tiefdunkel. Übergießt man mit Wasser, so verschwindet die Färbung wieder. Die Erscheinung läßt sich zwanglos erklären, wenn man unter Aufspaltung der Brücke die Bildung eines o-chinoiden Salzes annimmt, das nur in dieser sehr konzentrierten Lösung beständig ist.

Abschnitt 4. Über die Methylester des Fluoresceins.



Wenn man von einer Methylierungsmöglichkeit des Methanhydroxyls absieht, wozu übrigens kein Grund vorliegt, kann es theoretisch höchstens drei farblose, I, II, III, und drei farbige, IV, V, VI, Methyläther des Fluoresceins geben. Die Möglichkeit der Methylierung des Methanhydroxyls angenommen, würde die Reihe der farblosen um 6 vermehrt werden.

Die Formel I wird einem Äther zugeschrieben, der nach den Angaben O. Fischers[1]) bei 262° schmilzt und in „fast" farblosen Blättchen krystallisiert.

Ich habe den Körper mittelst Dimethylsulfat und mittelst Jodmethyl dargestellt, er schmilzt ganz rein bei 266°, krystallisiert allerdings in sehr hellen, aber niemals in ganz farblosen Krystallen. Es ist ihm also Formel V zuzuerteilen. Die Schwierigkeit, ihn in der Laktonform I zu erhalten, wäre an sich nicht auffallend, da ja auch das Fluorescein selbst in der farblosen Form nicht darzustellen ist. Aber merkwürdiger-

[1]) Ber. 34, 2641 (1901).

weise ist die bis jetzt unbekannte Monoacetylverbindung des Fluoresceins,

sehr leicht in völlig farblosen Blättchen vom Smp. 215° erhältlich. Die ebenfalls schön krystallisierende Monoacetylverbindung des Resorcinbenzeins ist, wie zu erwarten, farbig.

Die Formel des zweiten Monomethylesters, der Carboxylester IV, soll der von Feuerstein und Wallach[1]) mittelst Schwefelsäure und Alkohol erhaltene, in dunkelroten Primen vom Smp. 252° krystallisierende Ester besitzen. Dieser Ester wird aus seiner Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure in Form eines Natriumsalzes gefällt. Da dieses Natriumsalz nur ein Phenolsalz sein kann, hätten wir hier also ein farbiges Phenolalkalisalz, das durch Kohlensäure nicht zerlegt wird, was mit allen sonstigen Erfahrungen in Widerspruch steht. Auch die Beständigkeit der Estergruppe gegen kochendes Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei eine Acetylgruppe neu eingeführt wird, ist auffallend.

Die Formel II wird für einen bei 198° schmelzenden Äther angenommen, der meist als „fast" farblos beschrieben wird; er läßt sich in rein weißen Blättchen gewinnen. Der Ester besitzt einige auffallende Eigenschaften, er löst sich z. B. in starker Salzsäure; im allgemeinen stimmt aber sein Verhalten mit der angenommenen Konstitution überein. Verwickelt wird aber die Sache hier dadurch, daß bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ein zweiter Dimethyläther entsteht, dessen Eigenschaften noch besser mit der Konstitution II übereinstimmen; er wird durch wäßrige Alkalien nicht angegriffen; er löst sich nicht in Salzsäure; er gibt genaue Analysenzahlen — die Zahlen des Äthers vom Smp. 198° sind fast stets zu niedrig — und besitzt die bei Körpern mit festgelegten Hydroxylen fast stets vorhandene Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol. Er krystallisiert in schönen kleinen, farblosen Prismen vom Smp. 255°.

Die Konstitution VI sollte nach Angabe O. Fischers ein farbiger Dimethyläther vom Smp. 208° besitzen, der bei

[1]) Ber. 34, 2641 (1901).

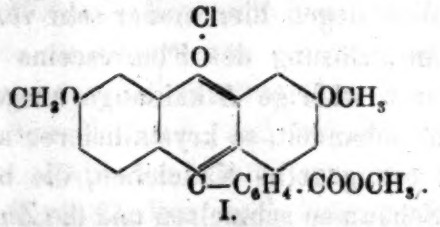
der Einwirkung von Jodmethyl auf die alkoholisch-alkalische Lösung des Fluoresceins entsteht; er wird nach der Angabe O. Fischers bei raschem Auskrystallisieren in orangegelben Nadeln, bei langsamem Verdunsten in roten Prismen enthalten. Nun haben aber Kehrmann und Dengler[1]) dieselbe Formel einem Körper zugeschrieben, der aus Methylalkohol in ziegelroten Nadeln vom Smp. 176°—177° krystallisiert und ein in orangeroten glänzenden Körnern krystallisierendes Chlorid liefert; der Äther war durch Einwirkung von Dimethylsulfat in Nitrobenzol dargestellt worden. Ich habe durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Fluorescein in alkalischer Lösung einen Äther von den Eigenschaften des O. Fischerschen erhalten und zur Nachprüfung denselben Äther auch nach der O. Fischerschen Methode dargestellt. Dieser Äther krystallisiert aus Methylalkohol niemals in ziegelroten Nadeln, sondern entweder in orangegelben Nadeln oder in dunkelroten, ziemlich großen Prismen; die orangegelben Nadeln lagern sich manchmal von selbst in die roten Prismen um; die roten Prismen fressen dann förmlich die Nadeln ihres Umkreises auf und bilden große kreisförmige, freie Flächen mit den Prismen in der Mitte, während an den Grenzen der Kreise sich die gelben Nadeln längere Zeit erhalten.

Die Verhältnisse liegen hier wieder sehr verwickelt. Wenn man die Dinatriumsalzlösung des Fluoresceins mit Jodmethyl kocht und den durch wäßrige Alkalilauge ausgefällten Körper mit kaltem Alkohol behandelt, so krystallisieren aus der Alkohollösung manchmal orangegelbe Nädelchen, die bei 164°—165° unter lebhaftem Schäumen schmelzen und die Zusammensetzung eines dimolekularen Mischäthers aus einem Molekül Dimethyläther, einem Molekül Monomethyläther und einem Molekül Wasser besitzen. Diese Nadeln lösen sich leicht in heißer 2prozent. Salzsäure; aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten nichts aus; erst durch Aussalzen werden die Säureverbindungen abgeschieden. Der Körper verhält sich hierin also wie der Trimethylester Kehrmanns. Auch bei der Darstellung des farbigen Dimethyläthers vom Smp. 208° nach der O. Fischerschen Vorschrift werden ursprünglich Hydrate

[1]) Ber. 41, 878 (1909).

erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch selbst löst Äther ein in orangenen Nadeln krystallisierendes, bei 172°—174° sinterndes Hydrat der Zusammensetzung $(C_{22}H_{16}O_5)_3 + 2H_2O$ heraus, während kalter Methylalkohol ein Hydrat $(C_{22}H_{16}O_5)_2 + H_2O$ liefert. Kochender Methylalkohol liefert gelbe Nadeln oder rote Prismen vom Smp. 194° und der Zusammensetzung $(C_{22}H_{16}O_5)_3 + H_2O$; Geschmolzen, schmelzen sämtliche Körper das zweite Mal bei 208°; ebenso führt Umkrystallisieren aus Essigester zu orangegelben Nadeln, $C_{22}H_{16}O_5$, vom Smp. 208°. Ob vielleicht auch hier noch ein polymolekularer Äther vorliegt und Kehrmann den dazu gehörigen monomolekularen Äther aufgefunden hat, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Die Äther vom Smp. 194° und 208° lösen sich ebenfalls leicht in heißer 2prozent. wäßriger Salzsäure; beim Erkalten scheiden sich aber sofort schöne spießige rote Nadeln eines trimolekularen Salzes $(C_{22}H_{16}O_5)_3 + 2HCl$ aus. Aus methyl- und äthylalkoholischer Salzsäure werden prachtvolle große, dunkelviolette Krystalle der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5 . HCl$ erhalten.

Kehrmann glaubt auch den Trimethylester des Fluoresceins in Form seines Oxoniumsalzes aufgefunden zu haben; er erteilt diesem Körper die orthochinoide Formel I:



I.

Aus diesem Salz läßt sich der freie Ester nicht darstellen; schon Natriumbicarbonat verseift zum Dimethylester vom Smp. 198°, was etwas auffallend ist. Der Feuersteinsche Carboxylester der Formel IV[1]) ist gegen Natriumcarbonat völlig beständig; von der Methylierung der beiden Phenolhydroxylgruppen sollte man eher eine Erhöhung der Beständigkeit des Carboxylesters erwarten, als eine Schwächung.

Um möglicherweise Aufklärung über den Sitz der Alkylgruppen zu erhalten, wurden mit Dimethylsulfat Methylierungen in verschieden starken alkalischen Lösungen vorgenommen.

[1]) Siehe S. 121.

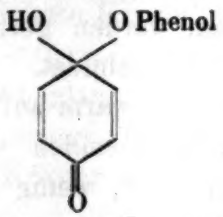
Wenn man eine stark verdünnte wäßrige Dinatrium- (oder Dikalium-) salzlösung im Scheidetrichter mit Dimethylsulfat schüttelt, so löst sich das Dimethylsulfat zunächst völlig auf, ohne daß eine Abscheidung erfolgt. Erst nach einiger Zeit beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen, der genau wie das mit Schwefelsäure aus derselben Lösung ausgefällte β-Fluorescein aussieht. Zieht man aber den mit Dimethylsulfat gefällten, mit heißem Wasser behandelten Niederschlag am Soxhletapparat mit Äther aus, so scheiden sich aus dem Äther stets auch bei tagelangem Extrahieren nur schöne, rein gelbe, klare Krystalle aus, während der mit Schwefelsäure aus Dinatriumlösung gefällte Niederschlag bei gleicher Behandlung stets große Mengen oder auch nur rotes Fluorescein liefert. Die gelben Krystalle unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften in nichts von den gelben Ätherkrystallen des β-Fluoresceins, nur besitzen die über Dimethylsulfat erhaltenen Krystalle die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_5OC_2H_5$, sind also im Gegensatz zum β-Fluorescein nicht wasserhaltig. Außerdem werden geringe Mengen des Monomethylesters vom Smp. 266° gebildet.

Läßt man Dimethylsulfat kalt oder warm auf das trockene Dinatriumsalz einwirken, so entsteht ziemlich viel farbloser Dimethylester vom Smp. 198° und 255°, wenig Monomethylester vom Smp. 266° und wenig Dimethylester vom Smp. 208°. Wendet man endlich stark alkalische Lösungen an, so wird ganz vorwiegend Ester vom Smp. 208° gebildet, wenig Monomethylester vom Smp. 266° und wenig Dimethylester vom Smp. 198°. Jodmethyl in alkoholischer, stark alkalischer Lösung gibt vorwiegend den Ester vom Smp. 208°, daneben ziemlich viel Monomethylester vom Smp. 266°. Diese letzte, O. Fischersche Methode ist nicht nur die beste direkte für die Darstellung des ersten Esters vom Smp. 208°, sondern auch für die des letzteren, den O. Fischer selbst nicht isoliert hat. Auffallend an diesen Ergebnissen ist die vorwiegende Bildung des Dimethylesters vom Smp. 208°, sowie stark alkalische Lösungen genommen werden; da ja der Monocarbonylester IV durch Alkali sehr leicht verseift wird und der Kehrmannsche Trimethylester III sogar gegen Natriumbicarbonat unbeständig ist, ist die Entstehung des Dimethylesters VI gerade in stark alkalischen Lösungen schwer zu begreifen.

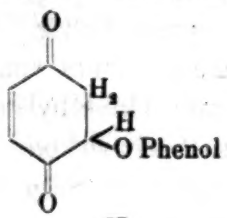
Weder der Kehrmannsche Trimethylester, noch sein Dimethylester vom Smp. 176°, noch der Feuersteinsche Monomethylester ließen sich bei einer dieser Darstellungen nachweisen. Umgekehrt hat Kehrmann bei seinen Methylierungen in Nitrobenzol weder den Monomethylester vom Smp. 266°, noch den Dimethylester vom Smp. 208°, noch den Dimethylester vom Smp. 255° erhalten. Die Gründe für diese Unterschiede sind zurzeit noch ganz undurchsichtig.

Abschnitt 5. Über Chinhydrone und Oxoniumsalze.

In den vorhergehenden Abschnitten war für verschiedene Körper chinhydronartige Struktur angenommen worden. Eine Konstitutionshypothese für die Chinhydrone haben zuerst Jackson und Oenslager[1]) in ihrer acetalartigen Formel I gegeben, mit der Addition des Phenols an die Chinonsauerstoffdoppelbindung, während später Th. Posner[2]) die Addition des Phenols an die Chinonkohlenstoffdoppelbindung vorzieht (II).



I.



II.

Dem Zug der Zeit folgend, wurden dann die Formeln abgelöst durch die Formeln Urbans[3]) und Willstätters,[4]) welche Phenol und Chinon mittels Neben- und Teilvalenzen miteinander verbinden. Und schließlich verflüchtigen sich auch diese Valenzen bei W. Schlenk[5]) zu Molekularvalenzen, in welchen das ganze Molekül ohne Hervortreten eines besonderen Haftpunktes für die Anziehung haftbar gemacht wird. Tatsächlich liegt auch die Schwierigkeit sowohl der Chinhydronfrage wie der Oxoniumsalzfrage, die K. H. Meyer[6]) für einzelne Gebiete mit Recht in einen inneren Zusammenhang bringt, darin, daß zwischen unzweifelhaften Molekularvalenzverbindungen und zwischen ebenso unzweifelhaften Atomvalenzverbindungen

[1]) Ber. 28, I, 1614 (1895). [2]) Ann. Chem. 336, 85 (1894).
[3]) Wien. Mon. 28, 299 (1907).
[4]) Willstätter und Piccard, Ber. 41, 1464 (1908).
[5]) Ann. Chem. 368, 277 (1909). [6]) Ber. 43, 157 (1910).

eine Reihe von Zwischengliedern zu bestehen scheint, von denen es sehr schwer nachzuweisen ist, ob sie zu der einen oder anderen Art gehören. Die weitere Forschung wird wohl ergeben, daß es wirklich echte Zwischenglieder, für die man Zwischendinge wie Nebenvalenzen u. dgl. braucht, überhaupt nicht gibt, sondern daß alle diese Körper entweder der einen oder anderen Klasse zuzuzählen sind. Der erste in dieser Arbeit besprochene Körper, die Dioxybenzophenonverbindung des γ-Resorcinbenzeins, in welcher auf 2 Moleküle Resorcinbenzein 1 Molekül Dioxybenzophenon kommt, ist ein ganz interessanter Fall. Der Körper besitzt einen scharfen Schmelzpunkt, der wohl zufällig ziemlich in der Mitte der Schmelzpunkte der beiden Körper liegt; er gibt an kochendes Wasser, an Äther, an Benzol, welche Lösungsmittel den einen Bestandteil leicht lösen, nichts ab, d. h. man wäre wohl keinen Augenblick in Zweifel, ihm Äther-, also eine richtige Atomvalenzstruktur zuzuschreiben, wenn er nicht die Eigenschaft hätte, beim einfachen Kochen mit Alkohol das Dioxybenzophenon zu verlieren. Diese leichte Spaltkarkeit nähert ihn den Chinhydronen, womit auch seine Entstehung eine gewisse Ähnlichkeit hat; reduziert man Chinon oder oxydiert man Hydrochinon, so tritt, wenn ein Teil der Reduktion oder Oxydation vollzogen ist, Reaktion zwischen diesem und dem unangegriffenen Teil ein; ebenso tritt bei der Schmelze von Dioxybenzophenon und Resorcin oder Benzoesäure und Resorcin, wenn ein Teil in das γ-Resorcinbenzein übergegangen ist, Reaktion zwischen diesem Teil und dem unveränderten Dioxybenzophenon und Vereinigung zu dem Dioxybenzophenonresorcinbenzeinchinhydron ein. Die von Cohn und Doebner als Resorcinbenzein bezeichnete Verbindung zwischen 1 Molekül Resorcinbenzein und 1 Molekül Dioxybenzophenon kann, wie viele Chinhydrone, durch einfaches Lösen der Komponenten in Alkohol dargestellt werden; aus dieser Verbindung wird aber nun das Dioxybenzophenon durch Wasser, Benzol, Äther herausgenommen. Man würde diesen Körper, wenn von der ersten Verbindung nichts bekannt wäre, wohl ohne Zweifel als eine reine Molekularverbindung betrachten; in Analogie mit dem ersten kann man ihn aber ebensogut als Chinhydron ansehen. Bei der oben erwähnten Abspaltung des Dioxybenzophenons in Alkohol wird das Dioxybenzophenon durch Alkohol

einfach verdrängt; der Alkohol müßte also eigentlich dieselbe Bindung haben wie das Dioxybenzophenon. Er läßt sich aber schon durch Erhitzen vertreiben, was für Krystallalkohol spricht; andererseits liegt die Temperatur, die dazu nötig ist, hoch genug (bei 140°), um eine Alkoholabspaltung auch bei acetalartiger Bindung begreiflich erscheinen zu lassen. Noch verwickelter wird aber die Sache dadurch, das bei dem isomeren β-Resorcinbenzein von diesem Alkohol nur zwei Teile bei 140° weggehen, das letzte Drittel aber erst bei über 200°; dieser Alkohol muß also wieder anders gebunden sein, vermutlich als echter Äther, wenn wir die Chinhydrone als modifizierte Äther etwa Acetale, auffassen. Hierbei müßte also durch einfaches Kochen einer Hydroxylverbindung mit Alkohol ein Alkoholäther gebildet werden, was zunächst auffallend erscheint.

An derartigen Alkoholverbindungen zeigt sich aber wieder recht deutlich eine Übergangsstellung. So habe ich die Verbindung des Diacetylresorcinbenzeins mit einem Molekül Alkohol, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzt und sich beliebig umkrystallisieren läßt,[1]) als Alkoholat beschrieben ($C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2 + C_2H_5.OH$), während Kehrmann die ganz entsprechende Verbindung des Dimethylresorcinbenzeins ($C_{19}H_{12}O.(OCH_3)_2 + C_2H_5OH$) ebenso wie ich als Äther ($C_{19}H_{12}O.(OCH_3)_2.OC_2H_5$) auffaßt.[2]) Ich habe inzwischen auch noch die unbekannten freien Carbinole $C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2.OH$ und $C_{19}H_{12}O.(OCH_3)_2.OH$ dargestellt, die ebenso wie mit Alkohol auch mit Äther schön krystallisierende Verbindungen geben, was wieder die Äthernatur der Alkoholate zweifelhaft erscheinen läßt; der Äther geht allerdings beim Erwärmen fort. Aber auch der Alkohol läßt sich, wenigstens bei den Acetylverbindungen, durch Erhitzen entfernen; so geht z. B. die ganz der obigen Verbindung entsprechende, bei 180° schmelzende Äthylalkoholverbindung des Monoacetyldioxytritanoläthers[3]) bei 240°, also bei der Temperatur, in der auch die Alkoholverbindung des β-Resorcinbenzeins seinen letzten Alkohol verliert, quantitativ unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe in das dazu gehörige Chinon über; die Methyl-

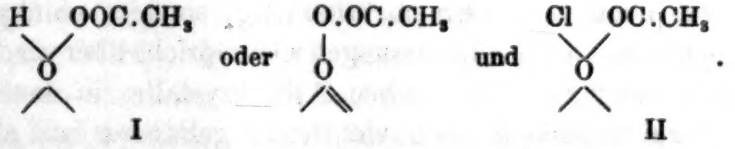
[1]) Dies. Journ [2] 78, 542 (1908).
[2]) Ber. 42, 876 (1909); dies. Journ. [2] 78, 541 (1908).
[3]) Dies. Journ. [2] 74, 398 (1908).

alkoholverbindung schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur. Gerade diese Monoacetylverbindung zeigt aber auch wieder eine ganz hervorragende Neigung, mit allen möglichen Lösungsmitteln, Aceton, Essigester usw., zum Teil auffallend beständige Verbindungen zu liefern.[1]) Auch die Bindung des Methylalkohols in den schönen gelben Methylalkoholkrystallen des Fluoresceins ist nicht ohne weiteres als molekular aufzufassen; der Methylalkohol geht allerdings schon bei Wasserbadtemperatur hinweg, was für molekulare Anlagerung spricht, andererseits aber verleiht der Methylalkohol der Verbindung die Existenzbeständigkeit in gelber Form, was sich durch Annahme einer lactoiden Ätherbindung wie beim Trimethylresorcinbenzein besonders glatt erklären würde. $COOH.C_6H_4.COCH_3.(C_6H_3(OH_2))_2O$. Denkt man an den Ersatz des Dioxybenzophenons in der Dioxybenzophenonverbindung des γ-Resorcinbenzeins durch Alkohol und an die Fähigkeit des Methylalkohols, ähnlich wie Alkali das rote Fluorescein in das gelbe umzuwandeln, so liegt auch wie oben, wenn man für das rote Fluorescein eine chinhydrone Struktur annimmt, der Gedanke nahe, der Alkohol verdränge vielleicht auch hier chinhydronartig gebundenes Fluorescein und sei also selbst, nicht, wie oben angenommen, ätherartig, sondern chinhydronartig gebunden. Beiden Auffassungen widerspricht aber wieder die Existenzbeständigkeit der gelben Ätherkrystalle, in denen der Äther verhältnismäßig noch viel fester gebunden ist, als der Methylalkohol in den Methylalkoholkrystallen.

Wie aus Methylalkohol, so scheidet sich auch aus Phenol rotes gelöstes Fluorescein in den gelben Blättchen einer Phenolverbindung aus. Man kann hier an Krystallphenol, an einen Phenoläther oder an chinhydronartige Bindung des Phenols denken; im letzten Fall würde in dem roten Fluoresceinchinhydron ein Fluoresceinmolekül durch Phenol ersetzt; für das rote Fluoresceinchinhydron wäre dann eine trimolekulare Formel, ähnlich wie für das Resorcinbenzein, anzunehmen, da die Phenolverbindung auf zwei Moleküle Fluorescein ein Molekül Phenol enthält. Nun ist aber Phenol gleichzeitig eine Säure, und die Phenolverbindung unterscheidet

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 390—400 (1906).

sich in nichts von den Oxoniumsalzverbindungen des Fluoresceins. Ebenso verhält es sich mit den Eisessigverbindungen des Fluoresceins. Rotes Fluorescein gibt beim Kochen mit Eisessig in der Hauptsache eine rote, dem Fluorescein selbst gleichende Essigsäureverbindung, die auf vier Moleküle Fluorescein ein Molekül Essigsäure enthält, daneben gelbe Blättchen, die wie die Methylalkoholkrystalle aus einem Molekül Fluorescein und einem Molekül Essigsäure bestehen; gelbes Fluorescein gibt nur die gelbe Verbindung. Diese gelben, grünlich schimmernden Blättchen sind auch im Aussehen von dem Chlorhydrat oder dem Sulfat des Fluoresceins kaum mehr zu unterscheiden; ob man sie als eine Molekularverbindung, einen lockeren Ester oder als ein Oxoniumsalz ansieht, hängt ganz von der persönlichen Neigung ab, ob man dem Fluorescein so viel „Basicität" zutrauen will, um luftbeständige essigsaure Salze zu bilden oder nicht. Nach der Oxoniumtheorie müßte diese Verbindung die Formel I haben, die mir ebenso viel des Unwahrscheinlichen in sich zu bergen scheint, wie die Formel, die man als Anhänger der Oxoniumtheorie den Acetylchloridverbindungen zuerteilen muß, auf die ich früher hinwies.[1])



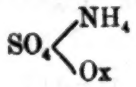
I II

Die Eisessigverbindung ist auch gegen Wärme von demselben Beständigkeitsgrad wie die Alkoholverbindungen des Resorcinbenzeins z. B. einerseits, das Chlorhydrat des Resorcinbenzeins andererseits; Essigsäure, Alkohol und Salzsäure gehen bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° und darüber fort.

Was die Oxoniumverbindungen den Chinhydronen nähert, ist vor allem die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines Chinons oder der Möglichkeit zur Bildung eines solchen, wor-

[1]) Dies. Journ. [2] 74, (1906). An derselben Stelle habe ich auch auf die mangelnde Beweiskraft der angeblichen Anlagerung von Jodmethyl an Dimethylpyron, die Kehrmann vollzogen zu haben glaubt, hingewiesen; inzwischen hat A. v. Baeyer den Nachweis dafür geliefert, daß dabei ein Methyläther des Dimethylpyrons gebildet wird (Ber. 43, 2337, 1910).

auf ich ebenfalls schon früher hinwies[1]); mit der Reduktion der Tritanole zu den Tritanen, verschwindet sofort jede „Basicität". Es läßt sich dies hübsch an der Diacetylverbindung des reduzierten und nicht reduzierten Diacetylresorcinbenzeins zeigen; die erstere liefert mit starker Schwefelsäure übergossen, eine in Wasser spielend lösliche, echte farblose Sulfonsäure, die auch die charakteristische Eisenchloridfärbung dieser Sulfonsäuren gibt[2]), und keine Spur eines Salzes, die letztere keine Spur einer Sulfonsäure, sondern ein Gemenge des Resorcinbenzeinsulfats und des Sulfats der Monoacetylverbindung des Resorcinbenzeins. Kocht man Resorcinbenzein selbst mit 25 prozent. Schwefelsäure, so erhält man ein Sulfat $C_{19}H_{12}O_4.H_2SO_4$ in gelben Blättchen. Diese Blättchen lagern sich beim Übergießen mit Wasser sofort in rote Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_4.(H_2SO_4)_2 + 3\,H_2O$ um. Danach ercheint wohl auch das gelbe „saure" Salz di- oder tetramolekular zu sein, und es spielt vielleicht auch bei diesen Salzen die Polymolekularität eine große Rolle. Sehr interessant verhält sich das saure Salz der Monoacetylverbindung des Resorcinbenzeins, $C_{19}H_{11}O_2.OOC.CH_3.H_2SO_4$, das mit Ammoniak eine schön krystallisierende Ammoniumverbindung liefert. Hier würde nach der Oxoniumtheorie also ein gemischtes Salz

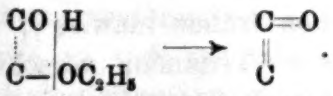


vorliegen; man kann diese Erscheinung als eine starke Stütze der Oxoniumtheorie oder auch als Beweis ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit auffassen.

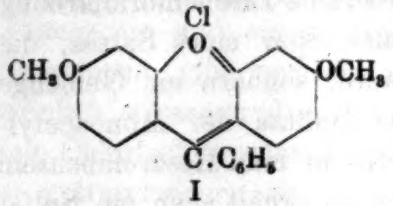
Die oben erwähnte Abspaltung der Acetylgruppe bei der Salzbildung zeigt, wie bei der Oxoniumabspaltung die der chinoiden Umlagerung im Wege stehenden Gruppen einfach entfernt werden:

in ganz entsprechender Weise wird bei den Trimethyl- bzw. -äthylverbindungen des Resorcinbenzeins die am Carbinol sitzende Äthylgruppe bei der Salzbildung abgespalten:

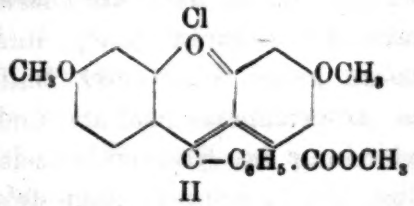
[1]) Dies. Journ. [2] 74, 377 (1908).
[2]) Ann. Chem. 360, 128 (1908).



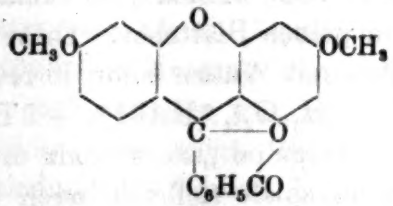
Bei diesen letzteren Verbindungen ist nun aber eine parachinoide Bindung nicht mehr möglich; Kehrmann erteilt daher den Salzen des Dimethylresorcinbenzeins und des Trimethyl (?) fluoresceins die Formeln I und II.



I



II



III

Er bezeichnet es als sehr interessante Tatsache,[1]) daß durch die Einführung des esterifizierten Carboxyls in II in das Molekül des Resorcinbenzeindimethyläthers I dessen Basizität bedeutend erhöht wird. In Wirklichkeit ist die Einführung des esterifizierten Carboxyls ohne jeden Einfluß. Zwischen der Basizität von I und II besteht nicht der geringste Unterschied; auch Kehrmann führt nichts an, was dafür spräche. Kehrmann schwebte bei dem Vergleich offenbar das Dimethylfluorescein III vor, dessen Chlorid schon durch kalten Alkohol völlig gespalten wird. Die Gegenwart des freien Carboxyls schwächt auch nicht, wie Kehrmann meint, die Basizität sehr erheblich ab. Resorcinbenzein und Fluorescein stehen sich in ihrer Basizität und in der Beständigkeit ihrer Salze völlig gleich. Wie Kehrmann ganz richtig bemerkt, ist es bei III auch gar nicht die am dritten Phenyl sitzende freie Carboxylgruppe, sondern die das Mittelkohlenstoffatom beanspruchende Lactongruppe, welche der chinoiden Umlagerung entgegenwirkt und dadurch die „Basizität" schwächt. Nach meiner Oxoniumhypothese[2]) ist die Bildung

[1]) Ber. 42, 872 (1909).

[2]) Dies. Journ. [2] 74, 369 (1906) u. 76, 780 (1907).

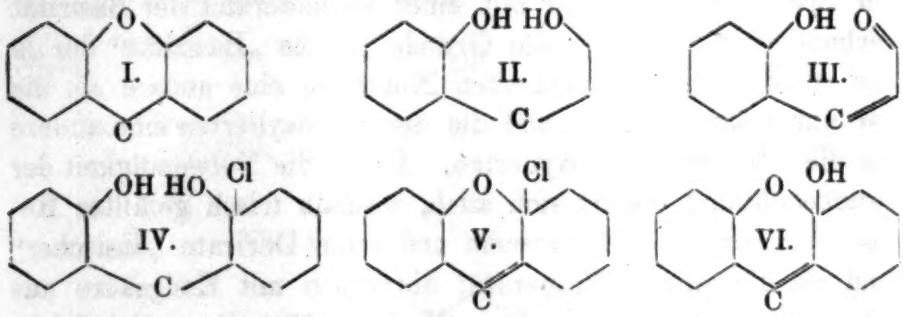
der Salze in den Xanthenen mit einer Aufspaltung der Sauerstoffbrücke verbunden, und die Leichtigkeit der Aufspaltung hängt ab von der Belastung der Brückenphenyle mit Substituenten; dabei ist die für die Spannung wichtigste Belastungsstellung die m-Stellung zur Sauerstoffbrücke. Jede Veränderung an diesen beiden Kohlenstoffatomen muß mit einer Veränderung der Spannung und damit mit einer Veränderung der Basizität verbunden sein; aus diesem Grunde ist die „Basizität" der in der m-Stellung methoxylierten Xanthene eine andere als die der nur hydroxylierten, und die der hydroxylierten eine andere als die der nicht hydroxylierten. Durch die Notwendigkeit der Brückenöffnung erklärt sich auch, weshalb frisch gefälltes Resorcinbenzein oder Fluorescein und seine Derivate „basischer" sind als die älteren Präparate; die frisch mit Essigsäure aus alkalischen Lösungen gefällten Niederschläge lösen sich leicht in den üblichen verdünnten Mineralsäuren oder wandeln sich in Salze um. Die frische Trübung, die eine wäßrige Lösung des salzsauren Dimethylresorcinbenzeins durch Alkali erfährt, verschwindet sogar auf Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder, um erst nach einiger Zeit wieder zu erscheinen; die sowohl in der alkalischen wie in der sauren Lösung aufgespaltene Brücke bleibt offenbar auch noch kurze Zeit in den frischen Niederschlägen offen und erleichtert dadurch die Salzbildung.

Die Salze des Dimethylresorcinbenzeins und Fluoresceins sind deswegen besonders interessant, weil hier nur eine orthochinoide Formulierung möglich ist, wenn man die gelbe Farbe auf chinoide Konstitution zurückführt. Wenn aber diese Salze o-chinoid sind, dann ist eine andersartige Konstitution für die Salze mit freier p-ständiger Hydroxylgruppe sehr unwahrscheinlich; man wird also wohl eine Umlagerung bei der Säuresalzbildung annehmen müssen, da die parachinoide Konstitution des freien Resorcinbenzeins und Fluoresceins durch die Zusammensetzung der Alkalisalze wohl endgültig bewiesen sein dürfte. Man wird um diese Umlagerung um so weniger herumkommen, als die ganz ausschlaggebende Bedeutung der Sauerstoffbrücke bei der Oxoniumsalzbildung zu offensichtlich ist,[1])

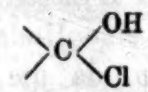
[1]) Dies. Journ. [2] 74, 370 (1906).

die Brücke aber mit dem p-ständigen Chinonsauerstoff kaum in Beziehung gebracht werden kann.

Kehrmann gibt der orthochinoiden Formulierung durch seine Annahme des vierwertigen Sauerstoffs Ausdruck. Nach meiner Hypothese der Brückenabspaltung wäre der Vorgang etwa folgendermaßen zu erklären:



Der dazu gehörigen Base würde, wenn man von einer solchen sprechen will, Formel VI zukommen. Formel VI ist aber nichts anderes als ein inneres Chinhydron, die Formel Jacksons für das Chinhydron vorausgesetzt; damit wäre auch der innere Zusammenhang der Oxoniumsalze mit den Chinhydronen erklärt. Möglicherweise ist dieses chinolide Hydroxyl auch besonders leicht ätherifizierbar. Den festen Oxoniumsalzen würde Formel V, den gelösten wohl Formel IV zukommen. Neben der leichten Abspaltbarkeit der Säurereste sind es besonders auch die Löslichkeitsverhältnisse, welche in den angeblichen Oxoniumsalzen den salzartigen Charakter vortäuschen, die Unlöslichkeit in Äther und die Löslichkeit in verdünnten Säuren. Diesen Löslichkeitsverhältnissen wurden meine früheren Oxoniumsalzformeln nicht gerecht. Bei Körpern der Formel IV ist es aber sehr wohl denkbar, daß die chinolide Gruppe



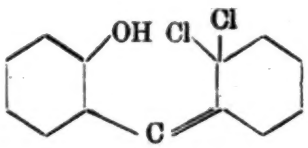
mit dem durch den Säurerest beeinflußten Hydroxyl dem Körper Wasserlöslichkeit verleiht in ähnlicher Weise, wie etwa eine Sulfonsäuregruppe; auch die Ätherunlöslichkeit eines Körpers IV oder V ist nicht überraschend. Die Löslichkeit gerade in

---

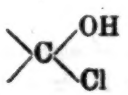
[1]) Dies. Journ. [2] 74, 376 (1906).
[2]) Ber. 42, 876 (1909).

Säuren hängt vielleicht nicht nur mit der Verhinderung der hydrolytischen Zersetzung, die reines Wasser bei diesen Estern bewirkt, sondern auch mit der Offenhaltung der Brücke IV im Gegensatz zu V zusammen. Die Beständigkeit des Chlorids des Dimethylresorcinbenzeins in reinem Wasser, die Kehrmann hervorhebt[1]), ist nur eine scheinbare; die Zusammensetzung des Chlorids entspricht nicht, wie Kehrmann annimmt, Formel I (S. 132); das Chlorid enthält ein Molekül Salzsäure mehr: $(C_{21}H_{18}O_4).2\,HCl$. Vermutlich ist das bei den Trimethylverbindungen auch der Fall. Die zweifach sauren Oxoniumverbindungen spalten aber beim Lösen in Wasser ein Molekül Säure leicht ab; die wäßrigen Lösungen sind daher stets in Wirklichkeit schwach sauer. Die Anhänger der Oxoniumtheorie müssen diese zweiten Säuremoleküle entweder durch Anlagerung an andere Doppelbindungen gebunden denken, dann ist nicht recht einzusehen, weshalb man für das erste Säuremolekül ein vierwertiges Sauerstoffatom braucht, oder sie müssen eine zweibasische Oxoniumbase

annehmen, was die Gründe der inneren Unwahrscheinlichkeit der ganzen Theorie vermehrt. Nach meiner Hypothese würde durch das zweite Säuremolekül wohl die zweite Hydroxylgruppe verestert:



beide Säuren sind dann einheitlich gebunden und die erhöhte Abspaltbarkeit wäre durch die Anhäufung an dasselbe Kohlenstoffatom und die Neigung zur Sauerstoffbrückenrückbildung zu erklären. Die Löslichkeit in Wasser würde dann entweder auf der Abspaltung des zweiten Säuremoleküls und Wiederherstellung der Gruppe



---

[1]) Ber. 42, 876 (1909).

beruhen, oder man könnte sowohl bei der ein- wie bei der zweisäurigen Form an eine Beeinflussung der gegenüberliegenden Hydroxylgruppen im Sinn einer Erhöhung der Wasserlöslichkeit des ganzen Körpers denken. Über innere Gründe, weshalb ein Körper in verschiedenen Lösungsmitteln löslich ist oder nicht, wissen wir ja überhaupt nichts; wir können vorläufig immer nur die empirischen Zusammenhänge feststellen. Daß der Säurerest nicht am Sauerstoffatom, sondern am Kohlenstoffatom sitzt, wie es meiner Oxoniumtheorie entspricht, dafür bringt die Arbeit von A. v. Baeyer und Piccard über das Dimethylpyron[1]) den ganz unzweideutigen experimentellen Beweis. Den Vorgang der Umsetzung der Oxoniumsalze mit Ammoniak habe ich schon früher[2]) formuliert, allerdings auf Grundlage meiner älteren Formel.

(Schluß folgt.)

---

[1]) Ann. Chem. **384**, 208 (1911).
[2]) Dies. Journ. [2] **76**, 279 (1907).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

114. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine;

von

Theodor Curtius.

(Erste Fortsetzung.)

2,4-Dimethylbenzylhydrazin

(nach Versuchen von Herrn **Fritz Mayer**).[1])

2,4-Dimethylbenzylhydrazin wurde bisher nur in Form seines salzsauren Salzes[2]) beschrieben. Aus diesem wurde nunmehr durch Destillation mit Kalk auch die freie Base gewonnen, eine dicke, ölige, leicht zersetzliche Flüssigkeit.

In der Reihe der drei homologen Benzylhydrazine,

$C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$	$CH_3.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$	$(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$
Benzylhydrazin	4-Methylbenzylhydrazin	2,4-Dimethylbenzylhydrazin,

sinkt die Basizität sukzessive mit der Einführung von Methylgruppen in den Kern. Benzylhydrazin[3]) selbst vermag 2 Mol. Salzsäure zu binden, und das so entstehende Bichlorid kann aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiert werden. 4-Methylbenzylhydrazinbichlorid[4]) ist im Vakuumexsiccator beständig, wird aber durch Alkohol teilweise in Salzsäure und das Monochlorid zerlegt. 2,4-Dimethylbenzylhydrazin hingegen vereinigt sich nur höchst unvollkommen mit 2 Mol. Salzsäure; das Bichlorid ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bis auf wenige Prozente in Salzsäure und das Monochlorid gespalten.

Auch die Löslichkeit der freien Basen in Wasser nimmt in obiger Reihe in gleichem Sinne ab; so ist 2,4-Dimethylbenzylhydrazin in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich.

---

[1]) Vgl. Fritz Mayer, „Über das Metaxylobenzylhydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von H. Moriell.

[2]) Dies. Journ. [2] **62**, 120 (1900).

[3]) Daselbst [2] **63**, 431 (1901). [4]) Das. [2] **85**, 72 (1912).

Eine ähnliche Abstufung zeigen die entsprechenden drei Benzylazide bei der Zersetzung mit Säuren:

$C_6H_5.CH_2.N_3$	$CH_3.C_6H_4.CH_2.N_3$	$(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N_3$
Benzylazid	4-Methylbenzylazid	2,4-Dimethylbenzylazid.

Am beständigsten ist Benzylazid, das beim Kochen mit 50 prozent. Schwefelsäure nur Spuren Stickstoffwasserstoff infolge normaler Verseifung liefert, aber der Hauptsache nach unter Stickstoffentwicklung in anderer Weise zersetzt wird.[1]) Aus 4-Methylbenzylazid, das gegen Säuren bedeutend empfindlicher ist, erhält man mit 30 prozent. Schwefelsäure bereits beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff.[2]) 2,4-Dimethylbenzylazid endlich wird schon durch 20 prozent. Schwefelsäure fast ausschließlich zu Stickstoffwasserstoff und 2,4-Dimethylbenzylalkohol verseift, ist aber gleich den niedrigeren Homologen gegen Alkalien beim Kochen völlig beständig.

In seinem chemischen Verhalten schließt sich 2,4-Dimethylbenzylhydrazin ganz an die früher beschriebenen Homologen an. So erhält man, wie beim Benzylhydrazin[3]), durch langsame Oxydation an der Luft 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon. Wahrscheinlich treten dabei 2 Mol. unter Stickstoffentwicklung zunächst zum symm. Dihydrazin zusammen; dieses wird sodann weiter nach Thiele[4]) zur Azoverbindung oxydiert, welch letztere sich endlich in das Hydrazon umlagert:

$$\underset{\text{prim. Hydrazin}}{2\,R.CH_2.NH.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{symm. Dihydrazin}}{R.CH_2.NH.NH.CH_2.R} \longrightarrow$$

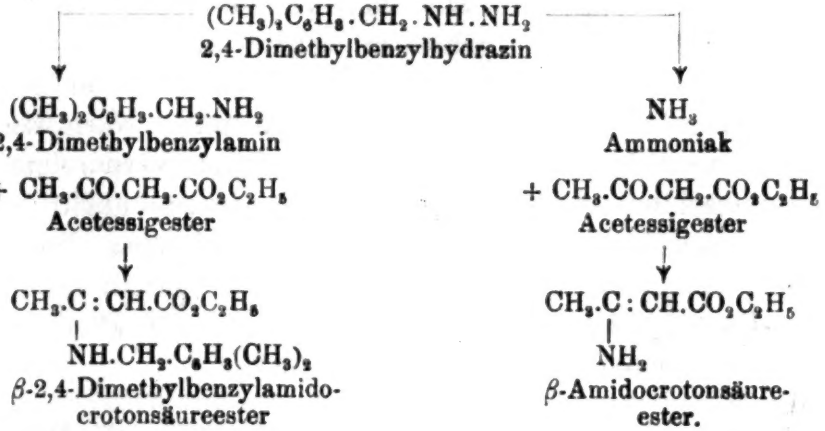
$$\underset{\text{Azoverbindung}}{R.CH_2.N:N.CH_2.R} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazon.}}{R.CH_2.NH.N:CH.R}$$

Jedenfalls gelang es, aus dem als Zwischenprodukt angenommenen symm. Dihydrazin durch vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd gleichfalls obiges Hydrazon zu erhalten.

Einen besonders bemerkenswerten Verlauf nimmt die Einwirkung von 2,4-Dimethylbenzylhydrazin auf Acetessigester. Man sollte dabei die Entstehung eines Pyrazolons erwarten, umsomehr als Benzoylessigester mit der Hydrazinbase in der Tat unter Pyrazolonbildung reagiert und Lävulinsäure damit

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 428 (1901).
[2]) Ber. **35**, 3230 (1902). [3]) Dies. Journ. [2] **85**, 52 (1912).
[4]) Ann. Chem. **376**, 244 (1910).

in analoger Weise das entsprechende Pyridazinon liefert; statt dessen wurde ein Körper erhalten, der durch die Analyse sowie durch die Spaltung mit Säuren in 2,4-Dimethylbenzylamin und Acetessigester bzw. dessen Zerfallprodukte als β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester erkannt wurde. Die Entstehung dieser Verbindung läßt sich nur so erklären, daß 2,4-Dimethylbenzylhydrazin unter dem Einfluß des Acetessigesters zunächst Reduktion erleidet und dabei in 2,4-Dimethylbenzylamin und Ammoniak zerfällt; letztere vereinigen sich dann mit Acetessigester zu β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester und β-Amidocrotonsäureester:



Allerdings gelang es nicht, auch β-Amidocrotonsäureester mit Sicherheit zu identifizieren. Obige, bisher bei Benzylhydrazinen noch nicht beobachtete Spaltung in das zugehörige Amin und Ammoniak entspricht dem analogen Zerfall des Phenylhydrazins in Anilin und Ammoniak bei Bildung der Osazone.

2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

Den früheren, kurzen Angaben[1]) diene nachstehende, bewährte Vorschrift zur Ergänzung:

Man löst 50 g 2,4-Dimethylbenzaldazin in ca. 800 ccm 95 prozent. Alkohol unter Erwärmen auf und trägt Natriumamalgam (aus 500 g Quecksilber und 10 g Natrium) ein, wo-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 116, 120 (1900).

rauf noch ca. $^5/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Natriumamalgam setzt man möglichst schnell zu, da dann die Menge des Hydrazons im Verhältnis zu dem immer durch weitere Reduktion mitgebildeten symmetrischen Hydrazin am größten ist. Die alkoholische Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und in einer Kältemischung abgekühlt, wobei 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon sich in Flocken abscheidet. Um die Fällung zu vervollständigen, fügt man noch 1 Liter Eiswasser portionsweise hinzu. Dann saugt man ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nach und bringt den Niederschlag in einen Rundkolben, der eine Mischung von 400 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Salzsäure enthält. Man leitet nunmehr einen kräftigen Dampfstrom durch und treibt so in ca. 2 bis 3 Stunden allen abgespaltenen Aldehyd über. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt von geringen Verunreinigungen (hauptsächlich etwas unangegriffenem Aldazin) abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 40°—50° eingedampft. Den Rückstand krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so 24—26 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid vom F. P. 171°, entsprechend einer Ausbeute von 68—74 %.

2,4-Dimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$.

10 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid werden mit 15 g Kalk innig in der Reibschale vermischt und im Vakuum im Ölbade erhitzt. Nach geringem, der Hauptsache nach Wasser enthaltendem, trübem Vorlauf destilliert bei 136° bis 137° unter 13 mm Druck eine farblose, dicke Flüssigkeit, die auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Das freie 2,4-Dimethylbenzylhydrazin ist eine äußerst unbeständige Verbindung, die, kaum dargestellt, Stickstoff abgibt in Form kleiner Gasbläschen und selbst bei Luftabschluß nicht unverändert bleibt. Der feste Körper, zu dem sie anscheinend nach einiger Zeit erstarrt, ist ebenfalls bereits ein Zersetzungsprodukt.

0,1292 g frisch destillierte Substanz gaben 0,3402 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.

0,1064 g gaben 17,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2$ (150):	Gefunden:
C	72,00	71,81 %
H	9,33	9,53 „
N	18,67	17,86 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung bestimmt:

0,0889 g gaben in 21,845 g Benzol 0,13° Depression.
0,1923 g gaben in 21,845 g Benzol 0,277° Depression.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2$:	Gefunden:	
M	150	153	156.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und in warmem Benzol, weniger in kaltem. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Die wäßrige, alkalisch reagierende Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung und scheidet, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, einen dem Chlorsilber ähnlichen, käsigen Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171° schmilzt, also das Monochlorid darstellt. Kupferoxyd, mit der Base übergossen, wirkt schon in der Kälte unter Gasentwicklung ein.

2,4-Dimethylbenzylhydrazinbichlorid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$, 2 HCl.

Das Monochlorid wird in der gerade erforderlichen Menge Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Unter Erwärmung scheidet sich ein feinkörniger, weißer Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Die freie Base liefert mit konzentrierter Salzsäure ein unreines, gelbliches Produkt.

Das Salz verliert allmählich wieder das zweite Molekül Salzsäure und riecht deshalb auch stets nach Chlorwasserstoff. Schmelzpunkt unscharf bei 164°.

0,0905 g gaben 0,1090 g AgCl.

	Ber. für $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl (223):	Gef.:
Cl	31,84	29,80 %.

Das Bichlorid löst sich schwerer in Alkohol als das Monochlorid, leicht in Wasser und Eisessig und ist in Äther und Ligroin unlöslich. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist das zweite Molekül Salzsäure fast vollkommen abgespalten; eine Analyse ergab 22,40 % Cl, während sich für das Monochlorid 19,03 % Cl berechnen.

2,4-Dimethylbenzylhydrazinsulfat, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2, H_2SO_4$.

Entsteht beim Neutralisieren einer konzentrierten, alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Schwefelsäure als weißer Niederschlag und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, mikroskopisch kleine Kryställchen vom F. P. 163°.

0,1150 g gaben 0,1071 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{14}N_2, H_2SO_4$ (248):	Gef.:
S	12,90	12,79 %.

Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem, sehr leicht in Wasser und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

2,4-Dimethylbenzylhydrazinoxalat, $(CH_3)_2C_6H_3CH_2NHNH_2, H_2C_2O_4$.

Scheidet sich als weißer Niederschlag ab, wenn man die freie Base mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure versetzt. Aus heißem Wasser erhält man farblose Kryställchen, die bei 192° schmelzen. In heißem Wsser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich.

0,1130 g gaben, als Calciumoxalat gefällt, 0,0265 g CaO.

	Ber. für $C_9H_{14}N_2, H_2C_2O_4$ (240):	Gef.:
$H_2C_2O_4$	37,50	37,69 %.

2,4-Dimethylbenzylhydrazinpikrat, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.NH.NH_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die wäßrige Lösung des Hydrazins wird mit ätherischer Pikrinsäure überschichtet; nach einiger Zeit scheiden sich, von der Berührungsstelle ausgehend, Büschel gelber, glänzender Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 148° schmelzen.

0,1447 g gaben 23,9 ccm N bei 21° und 757 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_7N_5$ (379):	Gef.:
N	18,47	18,73 %.

Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, jedoch leicht in heißem. Schmilzt, auf dem Platinblech erhitzt, unzersetzt und verpufft ohne Knall.

Oxydation des 2,4-Dimethylbenzylhydrazins und des symmetrischen 2,4-Dimethyldibenzylhydrazins.

(Bildung von 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon.)

Versetzt man die benzolische Lösung von 2,4-Dimethylbenzylhydrazin mit Quecksilberoxyd, so tritt sofort schon in der Kälte lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und das Queck-

silberoxyd schwärzt sich. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen hinterbleibt eine braune, schmierige Masse, die sich beim Destillieren unter Entweichen ammoniakalisch riechender Dämpfe zersetzt.

Überläßt man die freie, frisch bereitete Base sich selbst an der Luft, so kann man nach etwa einer Viertelstunde beobachten, daß Stickstoff in Gestalt kleiner Gasbläschen entweicht. Nach einem Tag ist die Flüssigkeit zu einer gelblichen, aufgeblähten Masse von butterartiger Konsistenz erstarrt. Diese wird auf Ton abgepreßt und mit etwas Alkohol und Äther nachgewaschen. Das Produkt schmilzt unscharf bei 75° und zeigt alle Eigenschaften des 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazons[1]), das in ganz reinem Zustand, wozu jedoch mehrmaliges Umkrystallisieren erforderlich ist, scharf bei 78° schmilzt, aber schon nach kurzer Zeit seinen Schmelzpunkt erniedrigt.

1 g salzsaures symmetrisches 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin[2]) wird in alkoholischem Natron gelöst und mit 0,7 g Quecksilberoxyd dreiviertel Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierauf wird heiß abfiltriert und das Filtrat stark abgekühlt. Dabei scheidet sich 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon in ca. 60prozent. Ausbeute in Gestalt von blättrigen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 78° schmelzen. Das Filtrat gibt beim Verdünnen mit Wasser auf Zusatz einer kleinen Menge überschüssiger Salzsäure etwas angewandte Substanz vom F. P. 200° zurück.

Spaltung des 2,4-Dimethylbenzylhydrazins beim Kochen mit Salzsäure.

(Bildung von 2,4-Dimethylbenzylchlorid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.Cl$).

10g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid werden in einem Fraktionierkolben mit verdünnter Salzsäure unter fortwährender Erneuerung dieser so lange gekocht, bis das Destillat klar bleibt. Dem Destillat, in welchem das gebildete 2,4-Dimethylbenzylchlorid in Form von Öltropfen suspendiert ist, entzieht man dieses durch Ausschütteln mit Äther, trocknet den Aus-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 116 (1900). [2]) Das. S. 119.

zug mit Chlorcalcium und destilliert, nachdem der Äther verdampft ist, im Vakuum. K. P. 103°—104° unter 19 mm.

I. 0,1389 g gaben nach Carius 0,1262 g AgCl.
II. 0,1171 g gaben ebenso 0,1082 g AgCl.

	Ber. für $C_9H_{11}Cl$ (154,5):	Gef.: I.	II.
Cl	22,98	22,48	22,86 %.

2, 4-Dimethylbenzylchlorid bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl von angenehm aromatischem Geruch und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Die im Kolben zurückbleibende salzsaure Lösung wird zur Trockne verdampft, der weiße Rückstand mit Wasser aufgenommen, von etwas braunem Harz abfiltriert und das Filtrat mit Benzaldehyd geschüttelt. Das gelbe Kondensationsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 93°, ist also Benzaldazin.

Dibenzoyl-2, 4-dimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N_2H(CO.C_6H_5)_2$.

3 g salzsaures 2, 4-Dimethylbenzylhydrazin werden mit einer benzolischen Lösung von 6 g Benzoylchlorid und überschüssiger, wasserfreier Soda am Rückflußkühler etwa 2 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit ist die anfangs starke Kohlensäureentwicklung beendet. Sodann filtriert man heiß ab; aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen die Dibenzoylverbindung krystallinisch ab. Aus Alkohol erhält man kurze, farblose Säulchen, die bei 169°—170° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer löslich und in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

0,1754 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 788 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (358):	Gef.:
N	7,82	8,11 %.

Bei dem Versuch, aus freiem 2, 4-Dimethylbenzylhydrazin und Benzoylchlorid unter Eiskühlung in ätherischer Lösung, analog der Darstellung des Monobenzoylphenylhydrazins[1]), eine Monobenzoylverbindung zu gewinnen, wurde ein bei 155° bis 160° unscharf schmelzendes Produkt erhalten, das sich bei der

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 125 (1878).

Analyse als ein Gemisch von Mono- und Dibenzoylkörper erwies.

Diacetyl-2,4-dimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N_2H(CO.CH_3)_2$.

Entsteht durch mehrmaliges Eindampfen von 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid als syrupartige Masse, die beim Verreiben mit Wasser zu einem leicht rosa gefärbten Pulver erstarrt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol werden farblose Blättchen erhalten, die bei 129° schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin.

0,1151 g gaben 12,4 ccm N bei 22° und 763 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_2N_2$ (234):	Gef.:
N	11,97	12,25%

2,4-Dimethylbenzylsemicarbazid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(NH_2).CO.NH_2$.

Scheidet sich als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn man eine wäßrige Lösung von 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid mit der berechneten Menge frisch bereiteter Kaliumcyanatlösung versetzt, und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten in schönen säulenförmigen Krystallen. F. P. 162°.

I. 0,1004 g gaben 19,2 ccm N bei 19° und 763 mm.
II. 0,1311 g gaben 25,3 ccm N bei 18° und 743 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON_3$ (193)	Gef.: I.	II.
N	21,76	22,07	21,78%

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer in Ligroin und unlöslich in Wasser.

2,4-Dimethylbenzylphenylthiosemicarbazid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(NH_2).CS.NH.C_6H_5$.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1 g Kali wird mit 3 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid und dann allmählich mit 2,1 g Phenylsenföl versetzt, wobei man jedesmal so lange wartet, bis die Reaktionswärme sich ausgeglichen hat.

Alsdann wird die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt, der so entstehende, weiße Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kurze, farblose Säulchen vom F. P. 138,5°. Ausbeute nahezu quantitativ.

I. 0,1740 g gaben 23,0 ccm N bei 18° und 735 mm.
II. 0,1097 g gaben 14,0 ccm N bei 15° und 768 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3S$ (285):	Gef.: I.	II.
N	14,74	14,76	15,11 %

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol sowie in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

α-2, 4-Dimethylbenzylhydrazonpropionsäure.

Scheidet sich beim Schütteln einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten, wäßrigen Lösung von 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid mit etwas weniger als der berechneten Menge Brenztraubensäure als schwach gelbes Öl ab, das in Kältemischung zu einer weißen, klebrigen Masse erstarrt. Diese ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Benzol und Alkohol leicht löslich. Es gelang auf keine Weise, die Substanz krystallisiert zu erhalten.

Nitroso-2, 4-dimethylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(NO).NH_2$.

Etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit wird mit 2, 4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid in konz. wäßriger Lösung versetzt. Unter Aufschäumen und Erwärmen scheidet sich ein braunes Öl ab. Man erhitzt noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen erstarrt das Öl zu einem Krystallkuchen, der aus viel Wasser mehrmals umkrystallisiert wird. Man erhält so farblose Blättchen, die bei 60,5° schmelzen. Leichter rein in Form von Nadeln krystallisiert die Substanz aus Ligroin. Ausbeute: 5—6 g aus 10 g salzsaurem 2, 4-Dimethylbenzylhydrazin.

0,0954 g gaben 0,2112 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,0954 g gaben 19,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Ber. für $C_9H_{13}ON_3$ (179):	Gef.:
C	60,33	60,38 %
H	7,26	6,89 „
N	23,46	23,50

In heißem Wasser schwer löslich, fast unlöslich in kaltem, etwas leichter in Ligroin und sehr leicht in Alkohol und Benzol Mit Wasserdämpfen in geringem Maße flüchtig. Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion.

Nitroso-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon,
$(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_3(CH_3)_2$.

Frisch umkrystallisiertes Nitroso-2,4-dimethylbenzylhydrazin wird in der erforderlichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Wiedererkalten mit 70% der berechneten Menge 2,4-Dimethylbenzaldehyd, sowie einer Spur Eisessig und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Schüttelt man dieses Gemisch mehrere Stunden lang auf der Maschine, so bildet sich ein rotbraunes Öl, das, mit Kältemischung gekühlt, alsbald erstarrt. Aus Alkohol erhält man gelbe, glänzende Nadeln vom F. P. 68°, welche auch alle übrigen Eigenschaften der auf anderem Wege[1]) dargestellten Verbindung zeigen.

0,0884 g gaben 11,0 ccm N bei 17° und 757 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{21}ON_3$ (295):	Gef.:
N	14,24	14,37%.

2,4-Dimethylbenzylazid, $(CH_3)_2C_6H_3.CH_2.N_3$.

Das aus 20 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid nach dem vorigen dargestellte rohe Nitrosohydrazin wird mit 200 ccm 10prozent. Schwefelsäure übergossen, wobei sich die Substanz verflüssigt, und das Gemisch noch $1^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler auf 80° erhitzt. Sodann treibt man das Azid mit Wasserdampf über, sättigt das Destillat mit Kochsalz und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. K. P. 114° bei 15 mm. Erhalten wurden nur 5—6 g. Die großen Verluste werden hauptsächlich dadurch bedingt, daß das Azid mit Ätherdämpfen ziemlich flüchtig ist.

Die Stickstoffbestimmung ist im offenen Rohr mit besonderer Vorsicht auszuführen und liefert nur dann brauchbare Werte, wenn man die Kohlensäure vor dem Passieren des Verbrennungsrohres stark kühlt.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 117 (1900).

0,1817 g gaben 42,2 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3$ (161):	Gef.:
N	26,09	26,36 %.

2,4-Dimethylbenzylazid ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, der dem des 2,4-Dimethylbenzylchlorids täuschend ähnlich ist.

Gegen Alkali ist das Azid auch beim Kochen beständig, wie aus nachstehendem Versuch hervorgeht:

Die Substanz wurde mit reiner, chlorfreier Kalilauge mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei geringe Rotfärbung eintrat, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab mit Silbernitrat kein Stickstoffsilber und enthielt somit auch keinen Stickstoffwasserstoff; das darin suspendierte, unveränderte 2,4-Dimethylbenzylazid wurde durch Ausziehen mit Äther zurückgewonnen.

0,1471 g wurden mit einer Lösung von 5 g Kali in 10 ccm H_2O $6^1/_2$ Stunden lang erhitzt und hieraus 0,0996 g zurückerhalten.

Von Säuren wird das Azid dagegen beim Erhitzen zersetzt. So liefert 50prozent. Schwefelsäure beim Kochen annähernd die 1 Mol. Stickstoff entsprechende Menge Gas neben Spuren von Kohlenoxyd, während mit 20prozent. Säure die Substanz der Hauptsache nach zu Stickstoffwasserstoffsäure und 2,4-Dimethylbenzylalkohol verseift wird; daneben erhält man 2,4-Dimethylbenzaldehyd, Ammoniak, 2,4-Dimethylbenzylamin, 2,4-Dimethylanilin (as-m-Xylidin) und ein braunes Harz.

Zersetzung mit 50prozent. Schwefelsäure:

Eine gewogene Menge Azid wurde mit der Säure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einem mit Wasser gefüllten Eudiometer verbunden war, langsam erwärmt. Nach 10 Minuten langem Kochen war die Gasentwicklung beendet und die Reaktionsmasse stark verkohlt.

I. 0,1293 g gaben, mit 6 ccm 50prozent. H_2SO_4 zersetzt, 20 ccm N bei 21° und 742 mm.

II. 0,1588 g gaben ebenso 23 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Ber. für Entwicklung von 2 Atomen N:	Gef.: I.	II.
N	17,39	17,18	16,67 %.

Der so gewonnene Stickstoff wurde gasanalytisch untersucht. Außer $^1/_2$ % Kohlenoxyd waren keine weiteren Beimengungen vorhanden; insonderheit war Stickoxydul nicht nachweisbar.

Zersetzung mit 20prozent. Schwefelsäure:

Dieselbe wurde in einem kleinen, mit Rückflußkühler verbundenen Erlenmeyerkolben derart vorgenommen, daß die entweichenden Gase eine Vorlage mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-KOH passieren mußten. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 ergab sich die Menge des gebildeten Stickstoffwasserstoffs. Die Methode kann auf große Genauigkeit schon der Zersetzlichkeit des Stickstoffwasserstoffs wegen beim längeren Erhitzen mit Säuren keinen Anspruch machen. Es differieren deshalb die Resultate auch merklich.

I. 0,1331 g gaben, mit 10 ccm 20prozent. H_2SO_4 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt, 0,00513 g N_3H, entsprechend 14,43 %.
II. 0,1329 g gaben ebenso 0,0068 g N_3H, entsprechend 19,16 %.
III. 0,1398 g gaben ebenso 0,00613 g N_3H, entsprechend 16,42 %.

Zur Untersuchung der im Rückstand verbliebenen Produkte wurden größere Mengen und zwar ca. 2 g 2,4-Dimethylbenzylazid mit 60 ccm 20prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler 16 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Neben einem braunen Harz war eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit entstanden, welche schon am Geruch deutlich 2,4-Dimethylbenzaldehyd erkennen ließ. Die abgegossene Lösung wurde zur Entfernung des Aldehyds mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde direkt in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen. Beim Schütteln schied sich der Aldehyd als Aldazin ab.

2,02 g Azid lieferten 0,0276 g Aldazin, entsprechend 1,67 %; dieses zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen F. P. 118°.

Das Filtrat vom Aldazin, das noch Öl enthielt, wurde mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen 2,4-Dimethylbenzylalkohol; dieser wurde zur Identifizierung mit der berechneten Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu 2,4-Dimethylbenzaldehyd oxydiert, welcher wiederum in Aldazin übergeführt wurde.

Erhalten wurden 0,3368 g 2,4-Dimethylbenzylalkohol, entsprechend 19,73 %.

Die von Aldehyd und Alkohol befreite Flüssigkeit wurde hierauf mit Natron übersättigt und nochmals mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde mittels Vorstoß in eine mit Salzsäure beschickte Kugelvorlage geleitet und deren Inhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die im Rückstand in Form ihrer salzsauren Salze enthaltenen drei Basen: Ammoniak, 2,4-Dimethylbenzylamin und as-m-Xylidin wurden folgendermaßen getrennt:

Der Rückstand wurde zunächst mit absolutem Alkohol ausgezogen und das zurückbleibende Chlorammonium gewogen.

Erhalten: 0,0095 g NH_4Cl, entsprechend 1,41 %.

Das alkoholische Filtrat wurde sodann wieder zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und mit Natron übersättigt. Die freien Aminbasen wurden ausgeäthert, der ätherische Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat scharf getrocknet und trockene Kohlensäure eingeleitet. Diese scheidet

nur 2,4-Dimethylbenzylamin als Carbonat ab. Letzteres wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die Lösung des 2,4-Dimethylbenzylaminchlorids auf dem Wasserbade verdampft und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten wurden 0,0076 g 2,4-Dimethylbenzylaminchlorhydrat vom F. P. 200°—205°, entsprechend 0,35 %.

Das ätherische Filtrat wurde sodann ebenfalls eingedampft und mit Salzsäure zur Trockene gebracht. Es hinterblieben 0,1436 g as-m-Xylidinchlorhydrat vom F. P. 229°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 234° stieg; Ausbeute: 7,27 %.

Die Menge des salzsauren as-m-Xylidins reichte zwar zur Analyse nicht mehr, aber die angestellten Reaktionen ergaben zweifellos den Charakter der Anilinbase.

Die Substanz lieferte nämlich beim Lösen in Wasser, Diazotieren und Versetzen mit einer geringen Menge ihrer selbst sowie etwas Natriumacetat einen gelben Niederschlag der Diazoamidoverbindung. Dieser wurde ausgewaschen, scharf abgepreßt, in Anilin gelöst und mit Eisessig versetzt. Nach gelindem Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure tiefrot: Umlagerung der Diazoamidoverbindung in die Amidoazoverbindung. Endlich konnte die diazotierte Lösung des Salzes mit Resorcin zu einem roten, in Alkali löslichen, durch Säure fällbaren Farbstoff gekuppelt werden.

β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester,

$$CH_3C:CH.CO_2C_2H_5$$
$$NH.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$$

Gleiche Gewichtsmengen 2,4-Dimethylbenzylhydrazin und Acetessigester werden unter Kühlung zusammengegeben und das Gemisch sodann im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit zu einer strahligen Masse erstarrt. Diese wird abgepreßt, in Alkohol gelöst und mit so viel Wasser vorsichtig versetzt, daß noch alles in Lösung bleibt. Beim Stehen scheidet sich dann die Substanz in schwach gelblich gefärbten Blättchen ab, die durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden.

0,1350 g gaben 0,3620 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
0,1001 g gaben 5,1 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$ (247):	Gef.:
C	72,87	73,13 %
H	8,50	8,53 „
N	5,67	5,83 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung bestimmt:

0,0861 g gaben in 17 g Benzol 0,103° Depression.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$:	Gef.:
M	247	241.

β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester bildet gut krystallisierende, farblose Blättchen vom F. P. 85°, die in Äther und Ligroin unlöslich, in Benzol und Alkohol äußerst leicht löslich sind.

Im wäßrig-alkoholischen Filtrat des entstandenen β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureesters beobachtet man stets kleine suspendierte Öltröpfchen, die sehr wahrscheinlich aus β-Amidocrotonsäureester bestehen. Es gelang jedoch nicht, einen sicheren Beweis hierfür zu erbringen. Ammoniak ist in dem Filtrat nicht vorhanden.

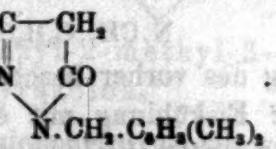
Die Reaktion wurde auch in dem bei der Zersetzung des 2,4-Dimethylbenzylazids mit 50 prozent. Schwefelsäure (S. 148) beschriebenen Apparat gasometrisch verfolgt; darnach tritt eine Entwicklung von Stickstoff bei der Einwirkung von Acetessigester auf die Hydrazinbase nicht ein.

Spaltung mit Salzsäure: 3,8 g β-2,4-Dimethylbenzylamidocrotonsäureester wurden mit 100 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert. Spaltungsprodukte des Acetessigesters gingen hierbei über; Essigester war am Geruch erkennbar. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf destilliert; das Destillat ward direkt in verdünnte Salzsäure geleitet und eingedampft. Es hinterblieben 2,7 g eines farblosen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seinen F. P. 211° und die Analyse als salzsaures 2,4-Dimethylbenzylamin[1]) identifiziert wurde.

0,1437 g gaben 10,5 ccm N bei 13° und 739 mm.

	Ber. für $C_9H_{14}NCl$ (171,5):	Gef.:
N	8,16	8,39 %.

N-2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-5-pyrazolon,



3,4 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazin werden mit 4,3 g Benzoylessigester geschüttelt und auf 70°—80° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich das gebildete Pyrazolon als

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 113 (1900).

fester Krystallkuchen ab. Alkohol und Wasser werden durch Evakuieren unter Erhitzen auf 100° entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nach häufigem Auswaschen mit Äther hinterbleiben farblose Nadeln, die bei 162° schmelzen. Zum Gelingen der Reaktion ist die Anwendung ganz reiner Präparate in genau äquivalenten Mengen unerläßlich, da sonst das Pyrazolon nicht krystallisiert.

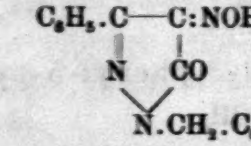
0,1414 g gaben 0,4053 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
0,1349 g gaben 11,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{18}ON_2$ (278):	Gef.:
C	77,70	78,17 %
H	6,47	6,19 „
N	10,07	10,08 „ .

Die Substanz ist in Alkohol, sowie Benzol in der Wärme ziemlich leicht löslich, schwerer in der Kälte, sehr schwer in Äther und unlöslich in Wasser. Alkalien, besonders Ammoniak, lösen das Pyrazolon ebenfalls; die ammoniakalische Lösung gibt mit Nickel-, Silber-, Kupfer- und Kobaltsalzlösungen nach einigem Stehen schwer lösliche, krystallinische Fällungen. Auch Säuren nehmen die Substanz auf, und zwar am leichtesten Eisessig, Salzsäure dagegen nur sehr schwer.

Versetzt man die wäßrige Lösung von p-Diazotoluolsulfat mit der Lösung des Pyrazolons in Eisessig, so entsteht eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit; überschüssiges Alkali fällt hieraus einen scharlachroten Niederschlag eines in Säure löslichen, in Alkalien unlöslichen Azofarbstoffs.

N-2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



Eine Lösung des vorher beschriebenen Pyrazolons in Eisessig wird unter Eiskühlung mit einem geringen Überschuß eiskalter Natriumnitritlösung versetzt. Beim Verdünnen der Mischung mit Wasser scheidet sich das Isonitrosopyrazolon in quantitativer Ausbeute ab und wird nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Feine, rote Nädelchen, die bei 128° unter Zersetzung schmelzen.

0,1124 g gaben 0,2906 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,1396 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 749 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (307):	Gef.:
C	70,36	70,51 %
H	5,54	5,81 „
N	13,68	13,63 „ .

Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und unlöslich in Wasser. Als Säure löst sich das Isonitrosopyrazolon auch in Ammoniak, wird aber beim Eindunsten dieser Lösung unverändert zurückerhalten.

Löst man das Isonitrosopyrazolon in Eisessig, setzt Silbernitrat (1 Mol.) hinzu und verdünnt reichlich mit Wasser, so scheidet sich das Silbersalz als braungelber Niederschlag ab. Dieses Salz zeigt jedoch stets einen viel zu niedrigen Silbergehalt und zersetzt sich schon völlig bei 95°.

0,1519 g hinterließen nach dem Glühen 0,0258 g Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_3Ag$ (414):	Gef.:
Ag	26,09	16,98 %.

Behandelt man indessen das so erhaltene Salz mit Eisessig unter gelindem Erwärmen, so hinterbleibt ein grünes Pulver, dessen Silbergehalt annähernd obiger Formel entspricht. Dieses grüne Salz zersetzt sich erst bei 236° unter stürmischer Gasentwicklung und leitet sich wahrscheinlich analog dem 1-Benzyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolonsilber[1]) von dem durch gleichzeitige Oxydation gebildeten Nitropyrazolon ab; mit dieser Annahme stimmt auch der Silbergehalt des Salzes genau überein.

0,1326 g hinterließen nach dem Glühen 0,0334 g Ag.

	Ber. für Isonitrosopyrazolonsilber $C_{18}H_{16}O_2N_3Ag$ (414):	Ber. für Nitropyrazolonsilber $C_{18}H_{15}O_3N_3Ag$ (430):	Gef.:
Ag	26,09	25,12	25,19 % .

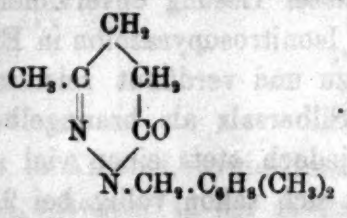
N-2,4-Dimethylbenzyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyrazolon.

2,5 g 2,4-Dimethylbenzylphenylpyrazolon werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1,5 g Jodmethyl 3—4 Stunden lang im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Man erhält so eine durch Jod rot gefärbte Lösung, die durch schweflige Säure

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 56 (1912).

entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft wird. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Daß hier trotzdem das entsprechende Antipyrin vorliegt, geht daraus hervor, daß das Öl die charakteristischen Antipyrinreaktionen liefert, indem es sich mit Eisenchlorid intensiv rot und mit Natriumnitrit bei Gegenwart einer Spur freier Säure grün färbt.

N-2,4-Dimethylbenzyl-3-methylpyridazinon,



3 g 2,4-Dimethylbenzylhydrazinmonochlorid werden mit der entsprechenden Menge Natriumacetat in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Lävulinsäure auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden haben sich aus der Flüssigkeit schöne, große Krystalle in fast quantitativer Ausbeute abgeschieden. Diese werden aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. F. P. 79,5°.

I. 0,1119 g gaben 0,2989 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.
0,1766 g gaben 19,6 ccm N bei 21° und 750 mm.
II. 0,1436 g gaben 15,7 ccm N bei 21° und 763 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{18}ON_2$ (230):	Gef.: I.	II.
C	73,04	72,85	— %
H	7,83	8,21	— „
N	12,17	12,46	12,50 „ .

Erhitzt man das Pyridazinon mehrere Stunden lang im Ölbade auf 120°, so tritt ein geringer Gewichtsverlust ein:

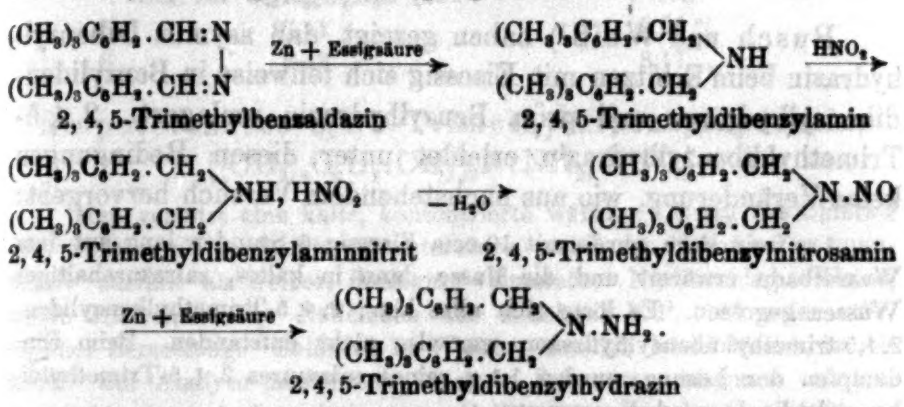
0,2034 g verloren 0,0064 g.

Die Substanz erleidet aber hierbei keine wesentliche Veränderung; denn die erstarrte Schmelze zeigte nach dem Umkrystallisieren wieder den ursprünglichen F. P. 79,5°.

Asymm. 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin

(nach Versuchen von Herrn **Hartwig Franzen**).[1])

Dieses asymmetrische sekundäre Benzylhydrazin wurde von uns[2]) auf folgendem Wege gewonnen:



Von dem so entstehenden 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin wurde bisher nur das salzsaure Salz[3]) beschrieben; im folgenden teilen wir nunmehr unsere Beobachtungen über die freie Base sowie über eine Reihe weiterer Salze und anderer Derivate mit.

2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH_2$.

Eine heiße konzentrierte alkoholische Lösung von salzsaurem 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin wird langsam und unter Umschütteln in warme wäßrige Natronlauge eingegossen. Dann verdünnt man mit Wasser, bis sich die Base ölig abgeschieden hat, und läßt erkalten. Die erstarrte Krystallmasse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, weiße Nädelchen vom F. P. 75°. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, tritt Gasentwicklung ein. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem. Die alkoholische Lösung krystallisiert sehr träge. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen organischen Solventien. Beim Aufbewahren beständig.

---

[1]) Vgl. Hartwig Franzen, „Über 2,4,5-Trimethyldibenzylamin und 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

[2]) Ber. 34, 552 ff. (1901). [3]) Das. S. 556.

0,1732 g gaben 0,5137 g CO_2 und 0,1492 g H_2O.
0,1586 g gaben 13 ccm N bei 11° und 747 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2$ (296):	Gef.:
C	81,08	80,89 %
H	9,46	9,57 „
N	9,46	9,61 „ .

Busch und Weiß[1]) haben gezeigt, daß asymm. Dibenzylhydrazin beim Erhitzen mit Eisessig sich teilweise in Benzylidendibenzylhydrazon und prim. Benzylhydrazin umlagert. 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin erleidet unter diesen Bedingungen keine Veränderung, wie aus nachstehendem Versuch hervorgeht:

1 g freie Base wurde mit 10 ccm Eisessig 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und die Masse dann in kaltes, salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Es löste sich alles klar; 2, 4, 5-Trimethylbenzyliden-2, 4, 5-trimethyldibenzylhydrazon war also nicht entstanden. Beim Eindampfen der Lösung wurden 1,1 g reines salzsaures 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin wieder gewonnen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin.

Eine kalte, konzentrierte Lösung von salzsaurem 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Unter schwacher Gasentwicklung fiel sofort ein dicker, weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0,8 g. Das so erhaltene salpetrigsaure 2, 4, 5-Trimethyldibenzylamin schmolz, wie die auf anderem Wege[2]) gewonnene Verbindung, bei 148° unter Gasentwicklung und gab bei längerem Digerieren mit heißem Alkohol unter Dunkelfärbung 2, 4, 5-Trimethyldibenzylnitrosamin vom F. P. 85°.

Schwefelsaures 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH_2, H_2SO_4$.

Scheidet sich beim Eingießen der alkoholischen Lösung der freien Base in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser als dicker, weißer, flockiger Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus angesäuertem Wasser erhält man kleine, weiße Nädelchen vom F. P. 151°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Gasentwicklung ein. In Alkohol ist das Salz leicht löslich, in Wasser leichter wie das ent-

[1]) Ber. **33**, 2702 (1900). [2]) Ber. **34**, 555 (1901).

sprechende sek. Aminsulfat.[1]) Kalte, konzentrierte wäßrige Lösungen des Sulfats geben mit verdünnter Salz- und Salpetersäure Niederschläge des Chlorids und Nitrats.

0,1506 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1896 g gaben nach Carius 0,1128 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_4N_2S$ (394):	Gef.:
N	7,11	7,26 %
S	8,12	8,17 „ .

Salpetersaures 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH_2, HNO_3$.

Man versetzt eine kalte, konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorids oder Sulfats mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Nitrat sofort quantitativ ausfällt als weißer, flockiger, voluminöser Niederschlag. Kleine, weiße Blättchen oder Nädelchen aus Alkohol. F. P. 118° unter stürmischer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zur Analyse muß frisch bereitete Substanz genommen werden, da bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung Zersetzung eintritt.

0,1588 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_3N_3$ (359):	Gef.:
N	11,70	11,59 %.

2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazinplatinchlorür, $([(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH_2, HCl)_2PtCl_2$.

Dieses Doppelsalz scheidet sich aus der heißen, konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazins mit der berechneten Menge Platinchloridlösung unter Stickstoffentwicklung ab als lehmgelber Niederschlag. In Alkohol ist es mit tief dunkelroter Farbe leicht löslich, läßt sich daraus aber nicht unzersetzt wieder gewinnen. F. P. 95° unter Gasentwicklung.

0,2676 g gaben nach dem Glühen 0,0558 g Pt.

	Ber. für $C_{40}H_{58}N_4Cl_4Pt$ (931):	Gef.:
Pt	20,94	20,85 %.

Aceton-2,4,5-trimethyldibenzylhydrazon, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.N{:}C(CH_3)_2$.

Trimethyldibenzylhydrazin wird mit überschüssigem Aceton 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, die klare Reaktionsmasse in Wasser gegossen und einen Tag lang stehen gelassen. Das zuerst schmierig ausfallende Hydrazon ist dann krystallinisch geworden. Aus Alkohol werden

[1]) Ber. 34, 554 (1901).

kleine, weiße Nädelchen erhalten vom F. P. 132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und den übrigen organischen Solventien. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wieder in die Komponenten gespalten.

0,1698 g gaben 12,4 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{32}N_2$ (336):	Gef.:
N	8,33	8,38 %

Isobutylaldehyd-2,4,5-trimethyldibenzylhydrazon, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.N:CH.CH(CH_3)_2$.

Man erwärmt Trimethyldibenzylhydrazin mit überschüssigem Isobutylaldehyd 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, dampft den unveränderten Aldehyd ab und krystallisiert die erstarrte, etwas gelblich gefärbte Reaktionsmasse aus Alkohol um. Kleine, weiße Nädelchen vom F. P. 112°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und den übrigen organischen Medien. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wieder in die Komponenten.

0,1658 g gaben 11,8 ccm N bei 20° und 752 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{34}N_2$ (350):	Gef.:
N	8,00	8,06 %

Diacetyl-2,4,5-trimethyldibenzylhydrazin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.N(CO.CH_3)_2$.

Entsteht durch vierstündiges Erwärmen von Trimethyldibenzylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und mehrmaliges Eindampfen mit absolutem Alkohol. Der ölige Rückstand wird in Wasser gegossen, wobei die Acetylverbindung zunächst schmierig ausfällt, nach eintägigem Stehen aber krystallinisch erstarrt. Kleine, weiße Nädelchen aus Alkohol vom F. P. 126°. Bei langsamem Krystallisieren der alkoholischen Lösung erhält man große, derbe, quadratische Tafeln. In Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,1956 g gaben 13 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{32}O_2N_2$ (380):	Gef.:
N	7,37	7,55 %

Monobenzoyl-2,4,5-trimethyldibenzylhydrazin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH.CO.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 2 Mol. Trimethyldibenzylhydrazin in Äther gibt man unter guter Kühlung eine ätherische Lösung

von 1 Mol. Benzoylchlorid und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Es haben sich dann reichliche Mengen von salzsaurem Trimethyldibenzylhydrazin abgeschieden, während die Benzoylverbindung gelöst bleibt. Man filtriert ab, verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Kleine, weiße Nädelchen vom F. P. 129°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1924 g gaben 12,2 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{32}ON_2$ (400):	Gef.:
N	7,00	7,08 %

2,4,5-Trimethyldibenzylsemicarbazid, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.NH.CO.NH_2$.

Eine, heiße konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem Trimethyldibenzylhydrazin wird mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge von reinem Kaliumcyanat versetzt. Das Semicarbazid fällt sofort als schmierige Masse aus, die beim Stehen über Nacht krystallinisch erstarrt. Kleine, weiße Nadeln oder Blättchen aus Alkohol vom F. P. 173°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0,1722 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{29}ON_3$ (339):	Gef.:
N	12,39	12,51 %

2,4,5-Trimethyldibenzyläthylazoniumjodid, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N(NH_2)(C_2H_5)J$.

Man erhitzt Trimethyldibenzylhydrazin mehrere Stunden lang mit überschüssigem Äthyljodid am Rückflußkühler und dampft sodann das unverbrauchte Äthyljodid ab. Der erhaltene weiße Krystallkuchen wird aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, weiße Nadeln vom F. P. 160°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1768 g gaben nach Carius 0,0914 g AgJ.

	Ber. für $C_{22}H_{33}N_2J$ (452):	Gef.:
J	28,10	27,94 %

2,4,5-Trimethyldibenzyltetrazon, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2N.N:N.N[CH_2.C_6H_2(CH_3)_3]_2$.

Zu einer Lösung von Trimethyldibenzylhydrazin in der 10fachen Menge Chloroform fügt man unter guter Kühlung

(die Temperatur darf 0° nicht übersteigen und keine Gasentwicklung eintreten) und fortwährendem Umschütteln kleine Mengen von gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr verändert wird. Man filtriert vom Quecksilber ab und verdampft das Chloroform auf dem Wasserbade. Der rückständige, etwas gelblich gefärbte Krystallkuchen wird auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, weiße Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0,2122 g gaben 17,4 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Ber. für $C_{40}H_{52}N_4$ (588):	Gef.:
N	9,52	9,41 %.

Reduktion von p-Isopropylbenzaldazin

(nach Versuchen von Herrn **Reinhold Korte.**)[1])

p-Isopropylbenzaldazin oder Cuminaldazin wurde durch Schütteln von käuflichem Cuminol mit wäßriger Hydrazinsulfatlösung dargestellt. Infolge der leichten Löslichkeit in warmem Alkohol läßt es sich leicht mittels Natriumamalgam zu p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon und weiter zu symm. p-Isopropyldibenzylhydrazin reduzieren:

$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2}$$

Aldazin

$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2}$$

Hydrazon

$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$$

symm. Dihydrazin.

Die Nitrosoverbindung des so entstehenden Hydrazons wird bei längerem Kochen mit Alkohol unter Verlust der Nitrosogruppe und eines Wasserstoffatoms in Cuminaldazin zurückverwandelt,

---

[1]) Vgl. Reinhold Korte, „Über die Reduktion von p-Isopropylbenzaldazin (Cuminaldazin) in alkalischer Lösung". Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von C. Pfeffer.

$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2,-NO}$$

Nitrosohydrazon

$$(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$$

Aldazin,

eine bisher bei anderen Nitrosohydrazonen noch nicht beobachtete Reaktion.

In gleicher Weise liefert Dinitroso-p-isopropyldibenzylhydrazin mit Alkohol zunächst obiges Nitrosohydrazon und dann Cuminaldazin; bei zwei Versuchen wurde hierbei in geringer Menge noch ein dritter, farbloser, hoch schmelzender Körper erhalten, der sehr wahrscheinlich p-Isopropyldibenzal-p-isopropyldibenzylhydrotetrazon darstellt. Die Bildung dieses Hydrotetrazons kann so erfolgen, daß das nach dem vorigen aus der Dinitrosoverbindung zunächst entstehende Nitrosohydrazon zum Hydrazon und salpetriger Säure hydrolysiert wird, welch letztere alsdann zwei Moleküle Hydrazon zum Hydrotetrazon oxydiert:

$$2(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{2\,H_2O}$$

Nitrosohydrazon

$$2(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \xrightarrow{2\,HNO_2}$$

Hydrazon

$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$$
$$|$$
$$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$$

Hydrotetrazon.

Merkwürdigerweise gelingt es aber nicht, dieses Hydrotetrazon aus dem fertigen Hydrazon durch Oxydation mittels Quecksilberoxyd analog anderen Hydrotetrazonen[1]) zu gewinnen; infolge weiterer Oxydation erhält man hierbei stets Cuminaldazin.

Das aus dem Hydrazon durch Hydrolyse entstehende p-Isopropylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, ist in freier Form äußerst unbeständig. Mit der Einführung von Methylgruppen nimmt die Zersetzlichkeit der primären Benzylhydrazine zu: Benzylhydrazin[2]) selbst verliert innerhalb von 3 Tagen 2% Stickstoff, 4-Methylbenzylhydrazin[3]) und 2,4-Dimethylbenzylhydrazin[4]) sind noch unbeständiger, 2,4,5-

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 87 (1900).
[2]) Das. S. 96. [3]) Das. S. 108.
[4]) Vgl. o. S. 140.

Trimethylbenzylhydrazin[1]) zeigt nach kurzem Aufbewahren eine beträchtliche Stickstoffabnahme, während das isomere p-Isopropylbenzylhydrazin schon bald nach der Darstellung 12% Stickstoff verloren hatte. In gleichem Sinne ändert sich auch die Basizität der substituierten Benzylhydrazine: Im Gegensatz zu den niedrigeren Homologen sind 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin und p-Isopropylbenzylhydrazin nicht mehr zur Bildung von Bichloriden befähigt.

p-Isopropylbenzylazid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N_3$, schließt sich dagegen in seinem Verhalten gegen Säuren dem nicht substituierten Benzylazid[2]) an; es wird erst von 40prozent. Schwefelsäure bei längerem Kochen angegriffen und liefert dabei annähernd die 1 Mol. entsprechende Menge Stickstoff, aber so gut wie keinen Stickstoffwasserstoff, während die bisher untersuchten methylierten Benzylazide schon durch verdünntere Säure zersetzt werden und dabei, mit Zunahme der Methylgruppen in steigendem Maße, statt Umlagerung normale Verseifung erleiden unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und der entsprechenden Benzylalkohole.

p-Isopropylbenzaldazin (Cuminaldazin),
$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Scheidet sich beim Schütteln von käuflichem Cuminol mit wäßriger Hydrazinsulfatlösung teils in Flocken, teils in zusammengeballten Massen aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll goldgelb schillernde Blättchen vom F. P. 111°.

0,2712 g gaben 23,2 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2$ (292):	Gef.:
N	9,59	9,60 %.

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Gattermann[3]) und von Knöpfer[4]) beschrieben; ersterer erhielt dieselbe aus synthetischem Cuminol und fand den F. P. 118°, während letzterer den F. P. zu 109°—110° angibt.

Cuminaldazin ist in zwei Teilen Alkohol löslich; es löst sich ferner in Eisessig und Äther, sowie sehr leicht in Benzol

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 124 (1900). [2]) Das. [2] 63, 428 (1901).
[3]) Ann. Chem. 347, 381 (1906). [4]) Mon. 30, 32 (1909).

und Ligroin, aber nicht in Wasser. Die Substanz ist an der Luft vollkommen beständig.

p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

10 g Cuminaldazin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 100 g 2 prozent. Natriumamalgam 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht; hierauf wird vom Quecksilber abfiltriert und die Flüssigkeit mehrere Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen, wobei sich das Hydrazon in Krystallen abscheidet, die sich durch weiteres Abkühlen in einer Kältemischung noch bedeutend vermehren. Die Substanz wird abgesaugt, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 5,8 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine, gelbgrüne, stark lichtbrechende, glänzende Säulchen von rhombischem Habitus oder aus konzentrierterer Lösung büschelförmige Aggregate. F. P. 75° unter Zersetzung.

0,1601 g gaben 0,4746 g CO_2 und 0,1302 g H_2O.
0,3139 g gaben 26,1 ccm N bei 8° und 745 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{26}N_2$ (294):	Gef.:
C	81,63	80,83 %
H	8,84	9,04 „
N	9,53	9,80 „.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Schon beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die Substanz etwas zersetzt. Läßt man die aus Alkohol erhaltenen Krystalle nur wenige Stunden an der Luft oder auch im Vakuumexsiccator liegen, so werden sie schmierig und fließen nach einigen Tagen zu einer öligen Masse zusammen. In einer Kohlensäureatmosphäre sind die Krystalle des Hydrazons mehrere Tage lang unzersetzt haltbar, jedoch tritt auch hier allmählich Gelbfärbung ein. In Berührung mit Wasserdampf oder durch Behandeln mit Säuren bildet sich eine gelbe Schmiere, während zugleich der Geruch nach Cuminol sich bemerkbar macht. Es war unbedingt nötig, zu den weiteren Versuchen ganz frisch bereitetes Material zu verwenden.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Hydrazon sofort unter Gelbfärbung zersetzt; ein salzsaures Salz, wie

beim Benzalbenzylhydrazon[1]), konnte dabei nicht erhalten werden:

1. Alkoholische Lösungen des Hydrazons von verschiedener Konzentration wurden mit Salzsäure unter starker Abkühlung angesäuert; unter Erwärmung und Gelbfärbung bildete sich eine schmierige, gelbe Masse, die auf der Oberfläche umher schwamm. Daneben trat Geruch nach Cuminaldehyd auf.

2. Trocknes Salzsäuregas wurde in eine absolut ätherische Lösung des Hydrazons eingeleitet; es trat geringe Trübung unter Gelbfärbung ein, ohne daß sich Substanz absetzte. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum blieb eine gelbe Schmiere zurück, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Benzoyl-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon,

$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Eine konzentrierte Lösung von 1,2 g Hydrazon in absolutem Alkohol wurde mit 0,8 g Benzoylchlorid versetzt, schwach erwärmt und bis zur alkalischen Reaktion Natronlauge zugegeben. Die Benzoylverbindung schied sich dabei als dickes, gelbes Öl ab, das beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe nicht erstarrte. Die Flüssigkeit wurde darum ausgeäthert, wobei sich das Öl sofort löste. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und Verdunsten des Äthers im Vakuum erstarrte der Rückstand allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz ein krystallinisches Pulver vom F. P. 78°.

0,2172 g gaben 14,1 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Ber. für $C_{31}H_{30}ON_2$ (398):	Gef.:
N	7,04	7,24 %

Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Fällt beim Umkrystallisieren gern wieder ölig aus. Im Gegensatz zum Hydrazon an der Luft völlig beständig.

Bei dem Versuche, das obiger Benzoylverbindung entsprechende Acetylhydrazon darzustellen durch Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid und wiederholtes Eindampfen mit Alkohol, wurde ein dickflüssiges, dunkelgrünes

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 90 (1900).

Öl erhalten, das auch nach 10tägigem Aufbewahren im Vakuum nicht erstarrte.

Nitroso-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon,

$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Man versetzt die möglichst konzentrierte alkoholische Lösung von frisch bereitetem Hydrazon mit etwas mehr als der berechneten Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit. Beim Ansäuern mit Eisessig fällt ein flockiger Niederschlag aus, der nach längerem Stehen in Eiswasser abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Hellgelbe, filzige Nadeln vom F. P. 59°.

0,1668 g gaben 19,7 ccm N bei 22° und 750 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{25}ON_3$ (323):	Gef.:
N	13,00	13,13 %

Die Substanz ist an der Luft ziemlich beständig und löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser.

Umwandlung in Cuminaldazin: Kocht man eine alkoholische Lösung des Nitrosohydrazons einige Zeitlang auf dem Wasserbade, dampft dann zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man gelbe Blättchen von Cuminaldazin vom F. P. 111°.

Salzsaures symmetrisches p-Isopropyldibenzylhydrazin,

$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$, HCl.

30 g Cuminaldazin werden in 500 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit 200 g 5prozentigem Natriumamalgam 60 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird das in geringer Menge ausgeschiedene Hydrazon abgesaugt, das Filtrat stark abgekühlt und unter Umrühren mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt; alsdann gibt man unter Umschütteln das 6—8fache Volum kaltes Wasser hinzu, saugt den in großen Mengen ausgeschiedenen, flockigen Niederschlag ab und wäscht einigemale mit kaltem Wasser und dann zur Entfernung vorhandenen Hydrazons so lange mit Äther aus, bis die Substanz

schneeweiß geworden ist. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man sechsseitige Tafeln vom F. P. 217° unter Zersetzung. Ausbeute: Über 50 %.

0,1909 g gaben 0,4984 g CO_2 und 0,1478 g H_2O.
0,1876 g gaben 14,6 ccm N bei 26° und 753 mm.
0,2384 g gaben nach Carius 0,1016 g AgCl.

	Ber. für $C_{20}H_{29}N_2Cl$ (332,5):	Gef.:
C	72,18	71,19 %
H	8,72	8,61 „
N	8,42	8,56 „
Cl	10,68	10,77 „ .

Salzsaures p-Isopropyldibenzylhydrazin ist in reinem Zustande ein schneeweißer, krystalliner, an der Luft unbegrenzt haltbarer Körper. Aus Alkohol, in dem er in der Hitze sehr leicht löslich ist, kann man ihn in zarten, weißen, glänzenden Blättchen oder in büschelförmigen Aggregaten erhalten, je nachdem die Lösung verdünnt oder konzentriert ist. Am besten eignet sich aber zum Umkrystallisieren heißes, mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser, dem man so lange Alkohol zugibt, bis alles in Lösung geht. Das Salz ist nur dann beim Aufbewahren beständig, wenn es nach dem Abfiltrieren gründlich mit Äther gewaschen wird.

Symmetrisches p-Isopropyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Salzsaures p-Isopropyldibenzylhydrazin wird, mit wenig Wasser aufgeschlämmt, gelinde erwärmt, damit teilweise Lösung eintritt, und mit einem geringen Überschuß an Natronlauge versetzt. Die so entstehende weiße, wachsähnliche Masse, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, wird schnell abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in wenig warmem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen kalten Wassers vermischt; der bei starkem Abkühlen unter Reiben mit einem Glasstabe ausgeschiedene, flockige Niederschlag wird kurze Zeit auf Ton im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Es gelingt nicht, auf diese Weise die Substanz zu trocknen, da sie auch im Vakuum infolge Zersetzung bald schmierig wird. Durch die Analyse konnte daher die Base nicht identifiziert werden, dagegen wurde aus einer Lösung der frischen Base in wenig Alkohol mit verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz

vom F. P. 217° quantitativ zurückerhalten. Letzteres lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1220 g gaben 9,2 ccm N bei 27° und 752 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{29}N_2Cl$ (332,5):	Gef.:
N	8,42	8,24%.

Symmetrisches Diacetyl-p-isopropyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3).N(COCH_3).CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Wird durch Erhitzen von p-Isopropyldibenzylhydrazin mit Essigsäureanhydrid und mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol als dickflüssige, gelbe, durchsichtige Masse erhalten, die nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator erstarrt. Bei langsamer Krystallisation aus verdünntem Alkohol scheidet sich die Substanz in ziemlich großen, rhombischen Säulen ab. F. P. 71°.

0,1750 g gaben 12,0 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{32}O_2N_2$ (380):	Gef.:
N	7,37	7,62%.

Löslich in Äther, Ligroin und Benzol, äußerst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Bei dem Versuche, durch Erhitzen von salzsaurem p-Isopropyldibenzylhydrazin oder der freien Base mit Benzoylchlorid symm. Dibenzoyl-p-isopropyldibenzylhydrazin darzustellen, entstand eine dickflüssige, gelbe Masse, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dinitroso-p-isopropyldibenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$.

Eine nicht zu konzentrierte alkoholische Lösung von reinem salzsauren p-Isopropyldibenzylhydrazin wird mit wenig mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung versetzt und dann unter starker Kühlung viel überschüssige verdünnte Salzsäure zugegeben. Die Dinitrosoverbindung beginnt sich sofort als gelbe, körnige Masse abzuscheiden. Nach längerem Stehen in Eisessig wird der Niederschlag scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur Trennung von dem stets beigemengten, unveränderten salzsauren Salz wird das Produkt mit Äther aufgenommen und das in

diesem unlösliche Chlorhydrat abfiltriert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum werden kleine, büschelförmige Aggregate gelber Nädelchen vom F. P. 59° erhalten.

0,1043 g gaben 0,2606 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
0,2487 g gaben 36,2 ccm N bei 30° und 752 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2N_4$ (354):	Gef.:
C	67,80	68,14%
H	7,34	7,38 „
N	15,82	15,62 „ .

Leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen der Lösungen tritt Zersetzung ein unter Entwicklung brauner Gase von Stickstoffdioxyd.

Umwandlung in Nitroso-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon: Man erwärmt die Dinitrosoverbindung mit ungefähr der 20fachen Menge absoluten Alkohols auf dem Wasserbade, bis alles gelöst ist und Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird, erhitzt noch gerade bis zum Sieden, läßt schnell erkalten und engt dann die Lösung im Vakuumexsiccator ein. Alsbald beginnt die Abscheidung von kleinen, rosettenförmigen Krystallaggregaten, die schließlich die gesamte Flüssigkeit erfüllen und zu einem Krystallbrei erstarren lassen. Letzterer wird auf Ton abgepreßt. Durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol erhält man nadelförmige Krystalle, die gleich der aus dem Hydrazon dargestellten Substanz bei 59° schmelzen.

0,1155 g gaben 13,2 ccm N bei 17° und 733 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{25}ON_3$ (323):	Gef.:
N	13,00	12,78 %.

Umwandlung in p-Isopropylbenzaldazin: Die alkoholische Lösung des Dinitrosokörpers wird kurze Zeit aufgekocht, auf dem Wasserbade möglichst eingeengt und schließlich im Vakuum mehrere Tage lang stehen gelassen. Aus dem dickflüssigen Rückstand scheiden sich allmählich Krystalle ab, die, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 111° schmelzen und mit Cuminaldazin identisch sind.

Dieses entsteht ferner beim Erwärmen der trockenen Dinitrosoverbindung auf 80° bis zur Gewichtskonstanz. Die so erhaltene Schmelze lieferte durch einmaliges Umkrystallisieren

aus Alkohol und zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin eine beträchtliche Menge reinen Aldazins vom F. P. 111°.

p-Isopropyldibenzal-p-isopropyldibenzylhydrotetrazon,

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\ (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N.N:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2\end{array}$$

Wurde neben Cuminaldazin beim Kochen von Dinitroso-p-isopropyldibenzylhydrazin in alkoholischer Lösung folgendermaßen erhalten:

Die alkoholische Lösung wurde nach längerem Kochen im Vakuum möglichst eingeengt. Aus dem dickflüssigen Rückstand schied sich nach 6 wöchigem Stehen ein krystallinischer Brei ab, der, auf Ton abgepreßt, zwischen 160° und 165° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde ein F. P. von 165°—169° gefunden. Durch gelindes Erwärmen des Rohproduktes mit Äther löste sich dieses teilweise auf. Aus der ätherischen Lösung schied sich beim Verdunsten eine gelbe Verbindung vom F. P. 108° ab, die mit Cuminaldazin identisch war; der in Äther schwer lösliche Teil war fast farblos und schmolz nach mehrmaligem Behandeln mit Äther scharf bei 194°. Die Menge dieses Körpers reichte gerade zu einer Stickstoffbestimmung und ergab ein obigem Hydrotetrazon entsprechendes Resultat:

0,0437 g gaben 3,8 ccm N bei 30° und 750 mm.

	Ber. für $C_{40}H_{50}N_4$ (586):	Gef.:
N	9,56	9,30 %.

Bei einer Wiederholung obigen Versuchs wurde wiederum neben Cuminaldazin ein in Äther unlösliches Produkt erhalten, das, aus Methylalkohol umkrystallisiert, kleine Säulchen bildete vom F. P. 198°, dessen Menge aber zu einer Analyse nicht ausreichte.

Zahlreiche weitere Versuche, diesen hochschmelzenden Körper in besserer Ausbeute zu gewinnen, lieferten stets nur Cuminaldazin.

Ebensowenig gelang es, obiges Hydrotetrazon aus dem Nitrosohydrazon zu erhalten:

Frisch dargestelltes Nitroso-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon wurde in absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit am Rückfluß-

kühler gekocht; die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt und so lange im Vakuumexsiccator stehen gelassen, bis der braune Rückstand zu einem krystallinen Brei erstarrt war. Aus demselben konnte nur Cuminaldazin in berechneter Menge gewonnen werden.

Eine Reihe von Versuchen, obiges Hydrotetrazon aus dem entsprechenden Hydrazon durch Oxydation mit Quecksilberoxyd darzustellen, führten gleichfalls nicht zu dem erwarteten Ergebnis:

5 g reines, frisch dargestelltes p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 4 g fein pulverisiertem Quecksilberoxyd $3^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten schwärzte sich das Quecksilberoxyd; die Lösung blieb bis zum Ende der Reaktion gelb gefärbt. Alsdann wurde mehrmals durch ein doppeltes Filter von der schwarzen Quecksilbermasse abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich in kurzer Zeit gelbgrüne Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, unscharf von 82°—84° schmolzen. Erhalten wurden 1,7 g. Das Produkt war ein Gemenge von unverändertem Hydrazon und Aldazin. Nach 12stündigem Stehen im Vakuum war dasselbe bereits teilweise verschmiert; bei nachherigem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde nur reines Cuminaldazin vom F. P. 111° erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde in der Weise angestellt, daß zu verschiedenen Zeiten Proben der Oxydationsflüssigkeit herausgenommen und für sich untersucht wurden. 5 g Hydrazon wurden in alkoholischer Lösung mit 3,7 g Quecksilberoxyd am Rückflußkühler gekocht und nach 5 Minuten eine Probe der Flüssigkeit auf ein Uhrglas gebracht. Die Krystalle, die sich alsbald ausschieden, wurden unter der Lupe als rosettenförmig angeordnete Nadeln des Hydrazons erkannt und zeigten einen F. P. 69°—72°. Nach 20 Minuten langem, weiteren Kochen wurde beim Verdunsten einer Probe die Ausscheidung von Nadeln des Hydrazons neben Blättchen des Aldazins beobachtet. Der Rückstand dieser Probe schmolz teilweise bei 69°, vollständig erst bei 105° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung wurde nochmals 20 Minuten lang gekocht; jetzt ließ sich in einer Probe wiederum die Ausscheidung von Hydrazon neben Aldazin beobachten. Nach abermaligem Kochen von 15 Minuten fiel in der vom Quecksilberoxyd abfiltrierten, klaren Lösung zuerst eine geringe Menge kleiner Nädelchen von Hydrazon aus, dann aber eine bedeutend größere Menge von den für das Aldazin charakteristischen, lanzenförmigen Blättchen. Das Produkt wurde nunmehr abgesaugt, gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden nur mehr gelbe Blättchen des Cuminaldazins vom F. P. 111° erhalten. Da das Aldazin in seiner prozentigen Zusammensetzung mit dem Hydrotetrazon fast übereinstimmt, während die Molekulargrößen beider sich um beinahe das Doppelte voneinander unterscheiden, wurde zur sicheren Identifizierung der erhaltenen Substanz das

Molekulargewicht in Benzollösung sowohl durch Siedepunktserhöhung als auch durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt:

1. 0,5841 g gaben in 50,778 g Benzol 0,103° Erhöhung.
2. 0,5237 g gaben in 20,279 g Benzol 0,449° Erniedrigung.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2$ (Aldazin):	Gef.:	
M	292	I. 290	II. 293

Ber. für $C_{40}H_{50}N_4$ (Hydrotetrazon):
M 586

Ein dritter Versuch wurde mit den im vorigen Versuche angegebenen Mengenverhältnissen von Hydrazon und Quecksilberoxyd, aber in konzentrierter Benzollösung gemacht. Die Schwärzung des Quecksilberoxyds trat hierbei äußerst langsam ein, so daß 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten schied sich eine reichliche Menge von Aldazin ab.

Bei einem vierten Versuche wurde in verdünnter Benzollösung gearbeitet. Beim Erkalten der Flüssigkeit blieb das gebildete Cuminaldazin in Lösung; es trat aber auch selbst nach dreitägigem Stehen keine Abscheidung des erwarteten Hydrotetrazons ein. Beim Eindampfen krystallisierte nur Cuminaldazin in reichlicher Menge aus.

Salzsaures p-Isopropylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

5 g frisch dargestelltes und aus Alkohol umkrystallisiertes p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon werden mit einer heißen Mischung von 150 ccm Wasser und 50 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis im Destillat kein Cuminaldehyd mittelst der Aldazinreaktion oder am Geruch mehr wahrnehmbar ist. Die salzsaure Lösung wird von geringen Mengen harziger Substanz abfiltriert. Die beim Erkalten ausgeschiedenen weißen Krystallflocken werden abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet; das Filtrat hiervon wird im Vakuum bei 40°—50° zur Trockne eingedampft und der weiße, krystalline Rückstand mit Äther ausgewaschen. Man erhält so eine schneeweiße Krystallmasse von salzsaurem p-Isopropylbenzylhydrazin, entsprechend einer Ausbeute von 70%—80%.

Das Salz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen, feine Nadeln, die gegen 143° zu sintern beginnen, aber erst bei 199° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen

0,1786 g gaben 22,2 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,2247 g gaben nach Carius 0,1609 g AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N_2Cl$ (200,5):	Gef.:
N	13,96	14,07 %
Cl	17,70	17,71 „ .

Das Salz ist, wenn mit Äther gewaschen, an der Luft beständig; anderenfalls färbt es sich nach einigen Tagen schwach gelb. Es ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser etwas schwerer löslich, in Äther fast, in Ligroin und Benzol ganz unlöslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten ein Gemisch von zwei Teilen Alkohol und drei Teilen Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure.

p-Isopropylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures p-Isopropylbenzylhydrazin wird mit wenig Wasser angerührt und in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die in Form kleiner Tropfen abgeschiedene Base wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wird die Flüssigkeit im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer Krystallmasse, die, schnell erhitzt, bei 46° schmilzt. Schon bei Zimmertemperatur gehen die Krystalle nach kurzer Zeit in ein Öl über, in dem man eine anhaltende, geringe Gasentwicklung wahrnehmen kann. Die folgende Stickstoffbestimmung, die mit frisch bereitetem Material ausgeführt wurde, ergab bereits einen sehr großen Verlust an Stickstoff:

0,1836 g gaben 9,8 ccm N bei 27° und 751 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$ (164):	Gef.:
N	17,08	5,82%.

Nitroso-p-isopropylbenzylhydrazin, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

Salzsaures p-Isopropylbenzylhydrazin wird in konzentrierter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur allmählich und unter Rühren mit überschüssiger Natriumnitritlösung versetzt. Sollten sich nach wenigen Sekunden noch keine Krystalle abscheiden, so setzt man einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, worauf sofort feinste Krystallschuppen ausfallen. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser saugt man den Krystallbrei ab und trocknet auf Ton im Vakuumexsiccator. Ausbeute 80%. Durch Umkrystallisieren erhält man haarförmige Krystalle, die nach dem Trocknen filzartig zusammenhaften. F. P. 63°.

0,1085 g gaben 0,2465 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
0,2009 g gaben 37,4 ccm N bei 11° und 760 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON_3$ (193):	Gef.:
C	62,18	61,96%
H	7,77	7,70 „
N	21,76	22,19 „ .

Aus Alkohol läßt sich die Substanz nicht gut umkrystallisieren, da sie darin sehr leicht löslich ist; man kann sie jedoch aus alkoholischer Lösung mit Wasser als Öl fällen, welches dann in der Kälte beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Aus Wasser scheidet sie sich oft etwas rosagefärbt aus. Nitroso-p-isopropylbenzylhydrazin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser.

p-Isopropylbenzylazid, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.N_3$.

6 g Nitroso-p-isopropylbenzylhydrazin werden mit 100 ccm 10prozent. Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt, bis das entstehende braune Öl beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Man nimmt dann mit Äther auf, schüttelt mit Sodalösung und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. Bei 118° und 23 mm Druck geht das Azid als schwach gelblich gefärbtes Öl von hohem Lichtbrechungsvermögen über.

Beim Aufbewahren verliert die Substanz schnell Stickstoff, z. B. während 12 Stunden 2,5%; eine sofort nach dem Destillieren ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigte, daß das Azid überhaupt nicht ohne geringe Zersetzung übergeht:

0,1208 g gaben 23,2 ccm N bei 12° und 767 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3$ (175):	Gef.:
N	24,00	23,01 %.

Eine kleine Menge Azid wurde frisch destilliert und in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Nach ein- bis zweitägigem Stehen hatten sich wenige, winzige Nädelchen abgeschieden, während die Farbe des Öls sich nicht geändert hatte. Nach vier Wochen wurde das Röhrchen geöffnet, wobei deutlicher Geruch nach Ammoniak auftrat.

Gegen Alkalien ist p-Isopropylbenzylazid völlig beständig:

0,3 g Azid wurden mit 15 ccm 25prozent. Natronlauge 1½ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das obere Ende des Kühlers stand mit einem mit Wasser beschickten Fläschchen derart in Verbindung, daß irgend welche entwickelte Gase dasselbe passieren mußten. Nach dem Eintritt des vollen Siedens gingen während des ganzen Versuchs durch das vorgelegte Wasser keine Gasblasen mehr hindurch. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung 0,15 g Azid zurückgewonnen.

Beim Kochen mit Schwefelsäure wird p-Isopropylbenzylazid langsam unter Stickstoffentwicklung zersetzt; Stickstoffwasserstoffsäure wird dabei nicht erhalten:

Ein kleines Kölbchen wurde mit 1,0 g Azid und 20 ccm 40prozent. Schwefelsäure beschickt und mit einem kurzen Rückflußkühler verbunden, an den eine mit 30 ccm n-NaOH beschickte U-förmige Röhre angeschlossen war. Diese stand weiterhin mit einem Silbernitratlösung enthaltenden Waschfläschchen in Verbindung, von dem ein Ableitungsrohr in ein mit Wasser gefülltes, großes Eudiometer führte. Auf diese Weise sollte etwaige Stickstoffwasserstoffsäure in der Natronlauge zurückgehalten und nicht absorbierter Stickstoffwasserstoff durch Trübung der Silberlösung erkannt werden. Die bei der Reaktion entwickelte Stickstoffmenge sollte annähernd durch Verdrängung von Wasser im Eudiometer gemessen werden.

Das Gemisch von Azid und Schwefelsäure wurde im Ölbade drei Stunden lang zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 150°). Dabei stiegen im Eudiometer Gasblasen gleichmäßig in langsamer Folge auf. Während der letzten Stunde fand keine Gasentwicklung mehr statt.

Beim Zurücktitrieren der 30 ccm n-NaOH in der Vorlage mit n-HCl wurden 29,8 ccm der letzteren verbraucht; es konnte also so gut wie keine Stickstoffwasserstoffentwicklung stattgefunden haben.

Die im Eudiometer aufgefangene Gasmenge betrug 133 ccm bei 24° und 760 mm und entsprach annähernd dem Austritt von 1 Mol. = 2 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid:

	Ber. für 2 Atome Stickstoff:	Gef.:
N	16,00	14,91 %.

Auf Stickoxydul wurde das entwickelte Gas nicht geprüft.

Die schwefelsaure Lösung des Reaktionsgemisches wurde nun alkalisch gemacht und nach dem Abfiltrieren eines dabei flockig ausgeschiedenen, geringen Niederschlags mit Wasserdampf destilliert; schon nach wenigen Minuten ging das Destillat vollkommen klar über. Dasselbe roch schwach nach aromatischen Aminbasen. Es wurde mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der krystalline Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Kali im Überschuß versetzt und die so entstandene ölige Fällung mit Äther aufgenommen. In die trockene, ätherische Lösung wurde längere Zeit trockene Kohlensäure eingeleitet; eine Abschei-

dung von kohlensaurem p-Isopropylbenzylamin trat hierbei nicht ein. Nun wurde die ätherische Lösung im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft. Die so erhaltene äußerst geringe Menge eines weißen, krystallinischen Salzes wurde in Wasser gelöst und mit Natriumnitrit versetzt; es konnte keine Fällung einer Diazoamidoverbindung beobachtet werden.

Reduktion von m-Chlorbenzaldazin

(nach Versuchen von Herrn **Hermann Wewer**).[1])

Das in üblicher Weise durch Kondensation von m-Chlorbenzaldehyd und Hydrazinsulfat leicht erhältliche m-Chlorbenzaldazin liefert bei der Reduktion in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig neben Ammoniak ausschließlich m-Chlordibenzylamin:

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4.CH:N \\ | \\ Cl.C_6H_4.CH:N \end{matrix} \xrightarrow{3\,H_2} \begin{matrix} Cl.C_6H_4.CH_2 \\ \\ Cl.C_6H_4.CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH + NH_3.$$

Aldazin — sek. Amin

m-Chlorbenzaldazin gleicht hierin dem Benzaldazin[2]) und dem 2, 4, 5-Trimethylbenzaldazin[3]), während aus 2, 4-Dimethylbenzaldazin[4]) neben dem sekundären Amin auch beträchtliche Mengen der primären Base erhalten werden.

m-Chlordibenzylamin ist bereits vor längerer Zeit auf anderem Wege dargestellt, aber noch nicht näher identifiziert worden. Durch Behandeln von gechlortem Benzylchlorür mit weingeistigem Ammoniak hat Berlin[5]) außer gechlortem Benzylamin und Tribenzylamin ein Gemisch isomerer sekundärer Amine gewonnen, die er als α-, β-, γ- und δ-gechlorte Bibenzylamine voneinander unterschied und durch eine Reihe von Salzen charakterisierte. Nun stimmen die Schmelzpunkte des salzsauren und salpetersauren m-Chlordibenzylamins mit den Schmelzpunkten der entsprechenden Salze der β-Verbindung überein. β-gechlortes Bibenzylamin ist also mit m-Chlordibenzylamin identisch. Die freie Base bildet aber entgegen

---

[1]) Vgl. Hermann Wewer, „Über die Reduktion des Metachlorbenzaldazins". Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Heidelberger Verlagsanstalt und Druckerei (Hörning & Berkenbusch).

[2]) Ber. 34, 557 (1901). [3]) Das. S. 558.

[4]) Dies. Journ. [2] 62, 113 (1900). [5]) Ann. Chem. 151, 141 (1869).

den Angaben von Berlin kein gelbliches Öl, sondern eine feste, farblose, gut krystallisierende Verbindung vom F. P. 112°. Das α-gechlorte Bibenzylamin wurde bereits von Jackson und Field[1]) als p-Chlordibenzylamin erkannt.

Das bisher noch nicht beschriebene salpetrigsaure m-Chlordibenzylamin ist gleich den übrigen Salzen in Wasser schwer löslich; es läßt sich aus heißem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren, geht aber bei längerem Kochen damit unter Wasserabspaltung in m-Chlordibenzylnitrosamin über:

$$\underset{\text{Nitrit}}{(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_2} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Nitrosamin}}{(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.NO}.$$

Dieses liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 35 bis 40prozent. Essigsäure bei 8°—10° neben viel m-Chlordibenzylamin das erwartete asymm. m-Chlordibenzylhydrazin:

$$\underset{\text{Nitrosamin}}{(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.NO} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{asymm. sek. Hydrazin}}{(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2}.$$

Das Gemisch beider Basen, ein öliges Produkt, wird zur Trennung mit Benzaldehyd behandelt: Das sekundäre Amin bleibt unverändert, während sich die Hydrazinbase mit dem Aldehyd zu dem gut krystallisierenden Benzyliden-m-chlordibenzylhydrazon, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$, kondensiert. Letzteres zerfällt bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures asymm. m-Chlordibenzylhydrazin.

Eine weitere Trennung wurde in dem verschiedenen Verhalten der beiden salzsauren Salze gegen Äther gefunden: Das Chlorid des sek. Amins ist in Äther unlöslich, das der Hydrazinbase dagegen löslich.

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam liefert m-Chlorbenzaldazin, gleich o-Chlorbenzaldazin[2]), unmittelbar symm. m-Chlordibenzylhydrazin:

$$\underset{\text{Aldazin}}{Cl.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.Cl} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{symm. sek. Hydrazin}}{Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.Cl}.$$

Ein Hydrazon läßt sich dabei nicht fassen. Symm. m-Chlordibenzylhydrazin spaltet, wie die entsprechende o-Verbindung,

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 2, 94 (1880—81).

[2]) Ber. 34, 847 (1901).

auch bei anhaltendem Kochen mit starker Salzsäure kein Hydrazin ab. Das mit salpetriger Säure entstehende Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin geht beim Kochen mit Alkohol in Nitroso-m-chlorbenzyl-m-chlorbenzalhydrazon über; aus diesem wird durch Hydrolyse mit Salzsäure salzsaures m-Chlorbenzylhydrazin gewonnen:

$$\underset{\text{Dinitrosohydrazin}}{Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_4.Cl} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosohydrazon}}{Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.Cl} \longrightarrow \underset{\text{prim. Hydrazin}}{Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2}.$$

Auf diesem Umwege gelingt es also auch hier, in gleicher Weise wie bei der Reduktion des o-Chlorbenzaldazins, aus dem symm. sekundären das primäre Hydrazin zu erhalten.

m-Chlorbenzaldazin, $Cl.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.Cl$.

Der zur Darstellung nötige m-Chlorbenzaldehyd wurde aus m-Nitrobenzaldehyd nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke gewonnen.[1]) Die Diazotierung des m-Amidobenzaldehyds machte anfangs Schwierigkeiten, da auf Zusatz der Natriumnitritlösung stets Schäumen eintrat, das beim Rühren so stark wurde, daß der Schaum auch aus den größten Gefäßen herausstieg. Es wurde darum versucht, den m-Amidobenzaldehyd zu isolieren, indem die salzsaure Lösung so lange mit Natronlauge versetzt wurde, bis sich das gebildete Stannihydroxyd im Überschuß wieder gelöst hatte; beim Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit bildete sich aber immer eine Emulsion, welche sich von der ätherischen Schicht schwer trennen ließ. Es gelingt indessen, das Schäumen bei der Diazotierung einfach dadurch zu vermeiden, daß man während des Prozesses einige Tropfen Äther zusetzt, worauf der Schaum sofort verschwindet. Die so erhaltene Diazolösung läßt man unter gutem Umrühren in eine heiße, salzsaure Kupferchlorürlösung einlaufen und erhitzt am besten noch einige Zeit lang am Rückflußkühler, wobei sich alsbald m-Chlorbenzaldehyd in Öltröpfchen abscheidet. Man treibt nun mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus und fraktioniert nach dem Trocknen der ätherischen Flüssigkeit mit Chlorcalcium und nach dem

[1]) Ann. Chem. 260, 59 (1890).

Abdampfen des Äthers das zurückbleibende Öl. Dasselbe siedet zum größten Teile zwischen 210° und 216°. Aus dieser Fraktion wird reiner m-Chlorbenzaldehyd durch Ausfrieren erhalten; die Krystalle schmolzen, wie angegeben[1]), bei + 17°—18°.

Zur Darstellung des m-Chlorbenzaldazins wurde die von 210°—216° übergehende Fraktion verwandt; später diente dazu ein zwischen 210°—212° siedendes Produkt, das die Höchster Farbwerke für das hiesige Universitätslaboratorium eigens darzustellen die Güte hatten.

m-Chlorbenzaldehyd wird mit der berechneten Menge wäßriger Hydrazinsulfatlösung in der Wärme geschüttelt. Das allmählich als feste, gelbe Masse abgeschiedene m-Chlorbenzaldazin wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man seideglänzende, goldgelbe Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen dieser und aller im folgenden beschriebenen chlorhaltigen Substanzen wurden durch Verbrennung mit Bleichromat ausgeführt.

0,2287 g gaben 0,5072 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.
0,1548 g gaben 14,1 ccm N bei 17° und 738 mm.
0,1768 g gaben nach Carius 0,1825 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ (277):	Gef.:
C	60,65	60,48 %
H	3,61	3,55 „
N	10,11	10,26 „
Cl	25,68	25,54 „ .

m-Chlorbenzaldazin wurde inzwischen auch von Curtius und Melsbach[2]) dargestellt, die indessen, wie eine nochmalige Prüfung ergab, den F. P. etwas zu hoch bei 143°—144° angeben.

Reduktion des m-Chlorbenzaldazins mit Zinkstaub und Eisessig.

Salzsaures m-Chlordibenzylamin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH, HCl$.

Man verreibt 15 g umkrystallisiertes m-Chlorbenzaldazin mit 35 g Zinkstaub, erwärmt in einem Rundkolben 300 ccm 95prozent. Alkohol auf dem Wasserbade und setzt zu dem fast siedenden Alkohol je 10 g obiger Mischung nebst 10 ccm

[1]) Ann. Chem. 260, 60 (1890). [2]) Dies. Journ. [2] 81, 536 (1910).

einer Lösung von 50 g Eisessig in 50 g Alkohol hinzu. Nach halbstündigem, schwachen Sieden fügt man wieder 10 g Substanz und 10 ccm der Eisessig-Alkohol-Mischung hinzu. Ist alles eingetragen, so läßt man die Lösung noch eine Stunde lang kochen. Die anfangs gelbe Flüssigkeit ist nach beendigter Reduktion fast farblos mit einem Stich ins Grüne. Nach dem Erkalten gießt man vom Zinkstaub ab, preßt letzteren auf der Nutsche aus, verdünnt die alkoholisch essigsaure Lösung, die stark nach Essigester riecht, mit dem dreifachen Volumen Wasser und übersättigt mit Natronlauge, bis sich der gebildete Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder gelöst hat. Die alkalische Flüssigkeit wird alsdann mehrmals ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich das schwer lösliche salzsaure m-Chlordibenzylamin krystallinisch ab. Ausbeute 80—90%.

Das so erhaltene Salz ist fast rein; es schmilzt bei 225° bis 226°. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man feine, weiße Krystallnadeln vom F. P. 227°. Berlin[1]) fand für das von ihm als „chlorwasserstoffsaures β-gechlortes Bibenzylamin" bezeichnete Salz den F. P. 225° bis 228°.

I. 0,1438 g gaben 0,2922 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
0,1677 g gaben 6,7 ccm N bei 16° und 760 mm.
0,1415 g gaben nach Carius 0,2020 g AgCl.
II. 0,1324 g gaben 0,2688 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.
0,1429 g gaben 5,7 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}NCl_3$ (302,5):	Gef.: I.	II.
C	55,54	55,42	55,37%
H	4,63	4,66	4,66 „
N	4,63	4,66	4,62 „
Cl	35,21	35,31	— „ .

m-Chlordibenzylamin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH$.

Scheidet sich aus der heißen, wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von heißer, konzentrierter Kalilauge als Öl ab. Dieses wird mit Äther aufgenommen. Der beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand erstarrt im Exsiccator allmählich krystallinisch. Aus Alkohol erhält

[1]) Ann. Chem. 151, 142 (1869).

man kleine, schneeweiße Nädelchen vom F. P. 112°. Berlin[1]) beschreibt das „β-gechlorte Bibenzylamin" als schwach gelblich gefärbtes Öl.

Besser ist es, das salzsaure Salz in kaltem Wasser zu suspendieren, einige Stücke festen Ätzkalis und Äther hinzuzufügen und mehrere Tage lang stehen zu lassen. Allmählich verschwinden die Krystalle des Salzes. Man hebt dann den Äther ab und behandelt die ätherische Lösung der Base wie oben.

m-Chlordibenzylamin ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich und an der Luft unverändert haltbar.

0,1543 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1423 g gaben nach Carius 0,1528 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NCl_2$ (266):	Gef.:
N	5,26	5,32 %
Cl	26,69	26,56 „ .

Salpetersaures m-Chlordibenzylamin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_3$.

Versetzt man die ätherische Lösung der freien Base mit verdünnter Salpetersäure, so fällt das Nitrat als weißer, flockiger, farbloser Niederschlag aus. Das Salz wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder Wasser in seideglänzenden, weißen Blättchen vom F. P. 203° erhalten, welche in kaltem Alkohol und Wasser wenig, in heißem Alkohol leichter löslich, in Äther unlöslich sind.

I. 0,1414 g gaben 10,5 ccm N bei 17° und 750 mm.
0,1342 g gaben nach Carius 0,1158 g AgCl.
II. 0,1229 g gaben 9,2 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_3N_2Cl_2$ (329):	Gef.: I.	II.
N	8,51	8,50	8,53 %
Cl	21,58	21,35	— „ .

Berlin[2]) fand für dieses von ihm „salpetersaures β-gechlortes Bibenzylamin" genannte Salz den F. P. 204°—205°.

m-Chlordibenzylaminplatinchlorid, $[(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH, HCl]_2PtCl_4$.

Fällt aus der heißen, wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz der berechneten Menge Platinchlorid in bräunlichen Krystallnadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° unter Dunkelfärbung schmelzen. In Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol.

---

[1]) Ann. Chem. 151, 141 (1869). [2]) Das. S. 143.

0,0633 g gaben beim Glühen 0,0128 g Pt.

	Ber. für $C_{28}H_{28}N_2Cl_{10}Pt$ (942):	Gef.:
Pt	20,70	20,22 %.

Salpetrigsaures m-Chlordibenzylamin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_2$.

Man löst das salzsaure Salz unter Erwärmen in so viel verdünntem Alkohol, daß beim Erkalten keine Krystallbildung eintritt, und läßt diese Lösung zu der berechneten Menge wäßriger Natriumnitritlösung zufließen. Der sich sofort abscheidende voluminöse Niederschlag wird abgesaugt und vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert, da das Salz bei längerem Kochen mit Alkohol leicht in das Nitrosamin übergeht. Weiße, seidenglänzende Blättchen. F. P. 133°.

0,1449 g gaben 11,4 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,1638 g gaben nach Carius 0,1491 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_2$ (313):	Gef.:
N	8,95	8,99 %
Cl	22,68	22,52 „ .

Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Zeigt die Liebermannsche Reaktion.

m-Chlordibenzylnitrosamin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.NO$.

20 g salpetrigsaures m-Chlordibenzylamin werden auf dem Wasserbade mit absolutem Alkohol 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs helle Lösung färbt sich schon nach kurzer Zeit gelblich und nimmt schließlich eine dunkelgelbe Farbe an. Man destilliert dann den überschüssigen Alkohol ab und filtriert heiß. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus dem Filtrat kleine Krystallnadeln ab, die sich so stark vermehren, daß die Flüssigkeit bald in einen dicken Krystallbrei verwandelt erscheint. Man saugt ab und krystallisiert nochmals aus Alkohol um. Gelblichweiße, zu Drusen vereinigte Nadeln. F. P. 53°.

I. 0,1417 g gaben 0,2953 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
0,1095 g gaben 9 ccm N bei 15° und 750 mm.
0,1546 g gaben nach Carius 0,1495 g AgCl.
II. 0,1342 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$ (295):	Gef.: I.	II.
C	56,95	56,84	— %
H	4,07	3,90	— „
N	9,49	9,50	9,18 „
Cl	24,07	23,92	— „.

m-Chlordibenzylnitrosamin ist leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Es zeigt die Liebermannsche Reaktion.

Umwandlung in salzsaures m-Chlordibenzylamin 1 g m-Chlordibenzylnitrosamin wurde in Wasser suspendiert, mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt und eine Zeit lang gekocht. Aus der abfiltrierten Lösung schieden sich nach dem Erkalten weiße Flocken aus, die, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, den F. P. 227°, also den des salzsauren m-Chlordibenzylamins, zeigten.

Reduktion des m-Chlordibenzylnitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure.

Benzyliden-m-chlordibenzylhydrazon, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$.

Man gibt 200 ccm Alkohol und 75 g Zinkstaub in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß, kühlt die Mischung auf 8° bis 10° ab und läßt nun eine Lösung von 10 g m-Chlordibenzylnitrosamin in 150 ccm Alkohol und 40 ccm 40prozent. Essigsäure tropfenweise hinzufließen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 10° steigen; man hält sie am besten zwischen 8°—10°. Nach Zusatz des Nitrosamins läßt man das Rührwerk noch einige Zeit lang in Betrieb, saugt alsdann die Flüssigkeit vom Zinkstaub ab und wäscht mit Alkohol nach. Das Filtrat wird in das doppelte Volumen Wasser gegossen, mit Natronlauge übersättigt, bis alles gebildete Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, und ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl. Man übergießt dasselbe mit viel Wasser und versetzt mit ungefähr der äquivalenten Menge Benzaldehyd. Nach längerem Schütteln auf der Maschine setzen sich kleine Krystalle an den Wandungen des Gefäßes ab, zum größten Teil bleibt das Produkt jedoch ölig. Man gibt alles in einen Rundkolben und

treibt mit Wasserdämpfen den überschüssigen Benzaldehyd ab. Aus der wäßrigen Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten eine halbfeste Masse aus, die vom Wasser durch Abgießen des letzteren getrennt und mit absolutem Alkohol überschichtet wird. Der überstehende Alkohol wird mehrmals abgegossen und wieder erneuert. Nach einiger Zeit wird die Masse fest und zeigt, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, den F. P. 66°. Die alkoholische Flüssigkeit enthält viel m-Chlordibenzylamin.

Benzyliden-m-chlordibenzylhydrazon krystallisiert in kleinen, gelblichen Nädelchen, welche in Äther und in heißem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,0924 g gaben 6,0 ccm N bei 13° und 758 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ (369):	Gef.:
N	7,59	7,65 %

Salzsaures asymm. m-Chlordibenzylhydrazin, $(Cl.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2, HCl$.

Benzyliden-m-chlordibenzylhydrazon wird mit konz. Salzsäure übergossen, Wasser zugefügt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Alsbald macht sich Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, und nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Beim Eindampfen bleibt salzsaures m-Chlordibenzylhydrazin als braune, feste Masse zurück. Diese wird in warmem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich weiße Krystallblättchen aus, die bei 200° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,1042 g gaben 0,2008 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,0823 g gaben 6,6 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ (317,5):	Gef.:
C	52,91	52,56 %
H	4,72	4,62 „
N	8,82	9,03 „ .

Bei einem zweiten Versuche wurde das bei der Reduktion von m-Chlordibenzylnitrosamin mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltene ölige Gemisch von m-Chlordibenzylamin uud m-Chlordibenzylhydrazin mit Äther aufgenommen, mit Salzsäure versetzt, geschüttelt und einige Zeit lang sich selbst überlassen. Es scheidet sich allmählich salzsaures m-Chlordibenzylamin

krystallinisch aus, während salzsaures m-Chlordibenzylhydrazin in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle, welche bei 227° schmolzen und sich mit dem früher beschriebenen salzsauren m-Chlordibenzylamin als identisch erwiesen, wurde der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den F. P. 200° des salzsauren asymm. m-Chlordibenzylhydrazins.

Einwirkung von salpetriger Säure: Fügt man zu einer kalten Lösung des salzsauren asymm. m-Chlordibenzylhydrazins Natriumnitritlösung, so fällt salpetrigsaures m-Chlordibenzylamin aus. Die voluminöse Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Salz schmolz bei 133° und ging bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in das Nitrosamin vom F. P. 53° über.

Reduktion des m-Chlorbenzaldazins mit Natriumamalgam.

Salzsaures symm. m-Chlordibenzylhydrazin,
$Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.Cl, HCl$.

10 g Aldazin werden in 300 ccm Alkohol gelöst und zu der schwach siedenden Lösung im Verlaufe einiger Stunden 300 g 4prozent. Natriumamalgam zugefügt. Nunmehr wird anhaltend gekocht. Anfangs färbt sich die gelbe Lösung auf Zusatz des Amalgams braun, wird aber allmählich heller und ist am Schlusse der Reaktion fast farblos. Die alkoholische Flüssigkeit filtriert man in die 6—8fache Menge Wasser und äthert den sich dabei abscheidenden festen Körper aus. Aus der ätherischen Lösung fällt beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure schwer lösliches salzsaures symm. m-Chlordibenzylhydrazin aus. Ausbeute ca. 70%.

Durch Umkrystallisieren aus heißem, schwach salzsäurehaltigem Wasser werden weiße, etwas ins Gelbliche spielende Nadeln erhalten, die bei 191° schmelzen. In Äther unlöslich, in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich.

I. 0,1626 g gaben 0,3144 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.
0,1643 g gaben 13,1 ccm N bei 25° und 758 mm.
0,1688 g gaben nach Carius 0,2296 g AgCl.

II. 0,1139 g gaben 8,8 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,1534 g gaben nach Carius 0,2072 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{15}N_2Cl_3$ (317,5):	Gef.: I.	II.
C	52,91	52,73	— %
H	4,72	4,75	— „
N	8,82	8,87	8,84 „
Cl	33,54	33,65	33,41 „.

Das Salz spaltet beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure kein Hydrazin ab.

Symmetrisches m-Chlordibenzylhydrazin, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.Cl$.

Man suspendiert das salzsaure Salz in Wasser, fügt einige Stücke festen Ätzkalis hinzu und übergießt mit Äther. Nach 24stündigem Stehen sind die Krystalle verschwunden. Der Äther wird von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet. Es hinterbleibt ein Öl, das mit wenig heißem Alkohol aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet sich die Base in kleinen, weißen Nädelchen aus. F. P. 43°.

0,1324 g gaben 11,7 ccm N bei 22° und 760 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$ (281):	Gef.:
N	9,96	10,01 %.

Symm. m-Chlordibenzylhydrazin wird an der Luft bald gelb und verschmiert nach einigen Tagen. In Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin ist es löslich, in Wasser unlöslich.

Symm. Dibenzoyl-m-chlordibenzylhydrazin, $Cl.C_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5).CH_2.C_6H_4.Cl$.

Salzsaures symm. m-Chlordibenzylhydrazin wird mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach dem Erkalten fest wird. Man kocht die Masse mit Ligroin einige Zeit lang am Rückflußkühler aus. Hierbei geht nur Dibenzoyl-m-chlordibenzylhydrazin in Lösung. Aus dem Filtrat scheidet sich die Substanz beim Erkalten in schönen, derben Krystallen ab, die ziemlich luftbeständig und in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht löslich sind. F. P. 88°.

0,1432 g gaben 0,3598 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1679 g gaben 8,6 ccm N bei 22° und 762 mm.
0,1438 g gaben nach Carius 0,0850 g AgCl.

	Ber. für $C_{28}H_{22}O_2N_2Cl_2$ (489):	Gef.:
C	68,71	68,52 %
H	4,50	4,58 „
N	5,73	5,82 „
Cl	14,52	14,62 „ .

Symm. Diacetyl-m-chlordibenzylhydrazin, $Cl.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4.Cl$.

Man löst das salzsaure symm. m-Chlordibenzylhydrazin oder auch die freie Base in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbade, dampft wiederholt mit Alkohol ein und krystallisiert den glasartigen Rückstand aus wenig Äther um. Man erhält so kleine, farblose Krystalle vom F. P. 73°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

0,1342 g gaben 0,2902 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
0,1209 g gaben 8,0 ccm N bei 17° und 762 mm.
0,1658 g gaben nach Carius 0,1312 g AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2$ (365):	Gef.:
C	59,18	58,98 %
H	4,93	4,99 „
N	7,67	7,70 „
Cl	19,45	19,57 „ .

Symm. Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin, $Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_4.Cl$.

In einer geräumigen Reibschale werden 10 g salzsaures symm. m-Chlordibenzylhydrazin mit einem Überschuß von trockenem Natriumnitrit innig verrieben. Man fügt von Zeit zu Zeit einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu. Das gebildete Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin scheidet sich als gelbliche Masse auf dem flüssigen Brei ab. Die Ausbeute ist nur dann gut, wenn man das Reaktionsgemisch unter allmählicher Zugabe der Salzsäure etwa $1^1/_2$—2 Stunden lang verreibt. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht gut mit Wasser nach, streicht den festen Körper auf Ton und bringt ihn zum Trocknen in einen Vakuumexsiccator. Um unverändert

gebliebenes salzsaures Salz zu entfernen, nimmt man das scharf getrocknete Produkt mit absolutem Äther auf. Darin löst sich nur die Dinitrosoverbindung. Man filtriert ab und verdunstet den Äther im Luftstrome. Der gelbliche, mikrokrystallinische Rückstand schmilzt nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 48° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1204 g gaben 17,1 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$ (339):	Gef.:
N	16,52	16,25 %.

Symm. Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Es zersetzt sich schnell an der Luft, im Vakuumexsiccator nach einigen Tagen.

Nitroso-m-chlorbenzyl-m-chlorbenzalhydrazon, $Cl.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.Cl$.

Symm. Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin wird in wenig Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich allmählich tiefrot unter Entweichen brauner Dämpfe. Sobald die Reaktion beendet, läßt man die Lösung erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus gelbe Krystallnadeln des Mononitrosohydrazons aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98° schmelzen.

0,1532 g gaben 0,3049 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1136 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,1248 g gaben nach Carius 0,1175 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$ (308):	Gef.:
C	54,54	54,28 %
H	3,57	3,55 „
N	13,64	13,54 „
Cl	23,05	23,29 „ .

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion.

Salzsaures m-Chlorbenzylhydrazin, $Cl.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2, HCl$.

10 g Nitroso-m-chlorbenzyl-m-chlorbenzalhydrazon werden in einem Rundkolben mit 200 ccm Wasser und 10 ccm kon-

zentrierter Salzsäure übergossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis sich im Destillat mit Hydrazinsulfat kein Aldehyd mehr nachweisen läßt. Man filtriert die salzsaure Lösung von Verunreinigungen ab, läßt erkalten und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus einer weißen, blättrigen Masse. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man farblose Nadeln vom F. P. 134°.

0,1325 g gaben 0,2108 g CO_2 und 0,0643 g H_2O.
0,1254 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 748 mm.
0,1298 g gaben nach Carius 0,1926 g AgCl.

	Ber. für $C_7H_{10}N_2Cl_2$ (193):	Gef.:
C	43,52	43,39 %
H	5,18	5,39 „
N	14,51	14,68 „
Cl	36,79	36,71 „ .

Salzsaures m-Chlorbenzylhydrazin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Es reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung.

Über Jodthioäther, Jodsulfone, Jodsulfonsäureester und ihre Derivate mit mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt und Max Klinger.

I. p-Jodthiophenetol und seine Derivate.

a) Darstellung des p-Jodthiophenetols, $C_6H_4J.S.C_2H_5$.

Zur Darstellung des p-Jodthiophenetols wird zunächst p-Nitrochlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat umgesetzt[1]) und das entstehende p-Nitrophenol dann weiter mit Natrium und Jodäthyl in das p-Nitrothiophenetol[2]) übergeführt. Nach den Angaben von Williams[3]) wird dieses mit Zinn und Salzsäure amidiert, das p-Amidothiophenetol diazotiert und die Diazoverbindung mit Jodkalium in das p-Jodthiophenetol verwandelt.

In reinem Zustande stellt dasselbe ein gelbes Öl dar, das bei einem Drucke von 11 mm bei 146°—147° siedet.

b) Versuche zur Herstellung des p-Thiophenetoljodidchlorids.

Bei den Versuchen, das Jodidchlorid des p-Jodthiophenetols herzustellen, gelangt man zu dem p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid, $C_6H_4J.SO_2.Cl$. — Leitet man in die Chloroformlösung des p-Jodthiophenetols Chlor ein, so nimmt dieselbe eine dunkelgrüne Farbe an, aber es scheidet sich selbst bei vollständiger Sättigung der Lösung mit Chlor kein Jodidchlorid aus. Versetzt man solche Lösungen mit kaltem Ligroin, so fällt in den meisten Fällen ein grünes Öl aus, und nur bei sehr vorsichtiger Zugabe des Ligroins wurde

---

[1]) Ber. 18, 331.
[2]) Rec. Trav. chim. 20, 403.
[3]) Freiburger Dissertation 1905, S. 28.

ein schmutzig gelber Niederschlag des Jodidchlorids erhalten, das sich nach dem Abfiltrieren so rasch zersetzte, daß es nicht analysiert werden konnte. Bei seinem Zerfall geht das Jodidchlorid in ein Öl über. — Nimmt man das ölige Zersetzungsprodukt in Äther auf, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben einer öligen Verunreinigung ein fester, weißer Stoff aus. Aus Chloroform und Äther krystallisiert dieser in großen Tafeln, die einen eigentümlichen Geruch besitzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 83°—84°.

Durch folgende Analysen und Versuche ist mit Sicherheit festgestellt, daß wir das p-Jodbenzolsulfonchlorid unter Händen hatten.

$C_6H_4O_2SClJ$.	Ber. C 23,80	H 1,68	Cl 11,72	J 41,98	S 10,58 %
	Gef. C 24,19	H 1,74	Cl 11,50	J 42,08	S 10,66 „.

Durch Behandeln der Verbindung mit Wasser wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, und man erhält eine starke Säure. Leitet man einen Strom von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung des Säurechlorids, so entsteht unter Abscheidung von Salmiak das Säureamid, das beim Verdunsten des Äthers auskrystallisiert. — Um eine weitere Kontrolle dafür zu haben, daß diese Verbindungen wirlich vorlagen, wurde das Säurechlorid und das -Amid nach den Angaben von Körner und Paternò aus der p-Jodbenzolsulfonsäure dargestellt. Es zeigte sich nun, daß sowohl das Chlorid, als auch das Amid mit den von uns gefundenen Verbindungen identisch waren, denn die Mischungsschmelzpunkte ergaben für die Säurechloride 84°, für die Säureamide 183°.

Das Entstehen des Jodphenylsulfonchlorids aus dem Jodthiophenetol kann verschieden gedeutet werden; man hat aber dabei zu berücksichtigen, daß das Öl, woraus das Säurechlorid gewonnen wird, aus p-Jodthiophenetol besteht, und daß die Oxydation durch die Feuchtigkeit der Luft oder der Lösungsmittel veranlaßt werden wird. — Bei den oben beschriebenen Versuchen der Darstellung des p-Thiophenetoljodidchlorids dürften sich somit wohl folgende Prozesse vollzogen haben:

1. $C_2H_5.S.C_6H_4J + Cl_2 = C_2H_5.S.C_6H_4.JCl_2$.
2. $C_2H_5.S.C_6H_4.JCl_2 + C_2H_5.S.C_6H_4J =$
$C_2H_5.S.C_6H_4J + ClS.C_6H_4J + C_2H_5.Cl$.

3. $C_2H_5.S.C_6H_4.JCl_2 + H_2O = C_2H_5.S.C_6H_4.JO + 2HCl.$
4. $2C_2H_5.S.C_6H_4.JO + C_6H_4J.SCl =$
$2C_2H_5.S.C_6H_4.J + C_6H_4J.SO_2Cl.$

Außer vorstehender Auffassung kann man aber auch annehmen, daß die Prozesse, sobald sich das Jodidchlorid gebildet hat, nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1. $C_2H_5.S.C_6H_4.JCl_2 = C_6H_4J.SCl + C_2H_5Cl.$
2. $C_6H_4J.SCl + 2Cl_2 = C_6H_4.JCl_2.SCl_3.$
3. $C_6H_4.JCl_2.SCl_3 + 2H_2O = C_6H_4.JO.(SO.Cl).$
4. $C_6H_4.JO.SOCl = C_6H_4J.SO_2Cl.$

Sollte indessen bei der oben gedachten Chlorierung Äthylthiochloridphenyljodidchlorid entstehen, so würde dasselbe wie folgt mit Wasser und Sauerstoff zu einer Jodosoverbindung umgesetzt werden.

$$C_2H_5.SCl_2.C_6H_4.JCl_2 + H_2O + O = C_2H_5Cl + ClO_2S.C_6H_4J + 2HCl.$$

II. p-Jodbenzolsulfonsäuremethylester.

a) Darstellung des Esters.

Zur Darstellung dieses Esters wurden je 5 g Jodbenzolsulfonchlorid in einem Überschuß von absolutem Methylalkohol aufgelöst und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach etwa 24 Stunden war die Reaktion beendet und es hatten sich während dieser Zeit große Krystalle des Methylesters ausgeschieden. Er krystallisiert in Rhomboedern und schmilzt bei 74°.

$C_7H_7O_3SJ$. Ber. J 42,96. Gef. J 42,99 %.

b) Derivate des p-Jodbenzolsulfonsäuremethylesters mit mehrwertigem Jod.

1. p-Jodidchloridbenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4(SO_3.CH_3)(JCl_2)$.

Leitet man in eine Lösung von 5 g des Jodids in 15 g Chloroform bis zur Sättigung Chlor ein, so scheidet sich das Jodidchlorid in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers aus.

$C_7H_7O_3SCl_2J$. Ber. Cl 19,21 Gef. Cl 19,18 %.

2. p-Jodosobenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4(SO_3.CH_3)(JO)$.

Zur Überführung des vorliegenden Jodidchlorids in die Jodosoverbindung ist eine gewöhnliche Lösung von Natriumcarbonat sehr zu empfehlen. Schon nach wenigen Stunden ist die Reaktion beendet. Die entstehende weißliche Masse hat einen starken Jodosogeruch; nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurde sie getrocknet und mit Äther ausgezogen. Die reine Jodosoverbindung ist gelblichweiß; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 176°—178°.

$C_7H_7O_4SJ$. Ber. akt. O 5,095 Gef. akt. O 4,92 %.

3. Acetat des Jodosoesters, $C_6H_4(SO_3.CH_3)[J(O_2C_2H_3)_2]$.

Löst man den Jodosoester in kaltem Eisessig auf und dampft die Lösung ein, dann scheidet sich das Acetat in Form rhombischer Prismen aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 174°.

$C_{11}H_{13}O_7SJ$. Ber. akt. O 3,846 Gef. akt. O 3,84 %.

4. p-Jodobenzolsulfonsäuremethylester, $C_6H_4(SO_3.CH_3)(JO_2)$.

Da sich diese Jodoverbindung nicht direkt aus dem Jodidchlorid herstellen ließ, wurde der Jodosoester mit Natriumhypochloritlösung und wenig Eisessig versetzt und eine längere Zeit lang gerührt. Die dabei entstehende Jodoverbindung wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Äther ausgezogen; in Wasser und Eisessig ist sie sehr schwer löslich.

$C_7H_7O_5SJ$. Ber. akt. O 9,697 Gef. akt. O 9,42 %.

III. p-Jodphenylsulfone.

a) p-Jodphenyläthylsulfon, $C_2H_5.SO_2.C_6H_4J$.

α) Darstellung des p-Jodphenyläthylsulfons.

Zur Darstellung dieses Sulfons wurden nach den Angaben von Schraube[1]) 5 g p-Jodthiophenetol in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster Chromsäure in der Wärme oxydiert. Um eine gute Ausbeute an Sulfon zu erzielen, hat der Zusatz der Chromsäurelösung so lange zu erfolgen, bis die Lösung

[1]) Freiburger Dissertation 1908, S. 24.

eine bräunliche Färbung annimmt, ein Zeichen dafür, daß die Chromsäure im Überschuß vorhanden ist. Mit Wasser wird das Sulfon aus der Lösung ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellt ein weißes Pulver dar; sein Schmelzpunkt liegt bei 83°.

β) Verbindungen des Sulfons mit mehrwertigem Jod.

1. p-Jodidchloridphenyläthylsulfon, $JCl_2.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$.

5 g des Jodsulfons werden in Chloroform gelöst und Chlor bis zur Sättigung in die Lösung eingeleitet; das Jodidchlorid fällt dabei in Form eines grünlichgelben, krystallinischen Pulvers aus. An der Luft liegend, gibt das Jodidchlorid sein Chlor leicht ab und verwandelt sich in das Jodsulfon. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 118°.

$C_8H_9O_2SCl_2J$. Ber. Cl 18,86 Gef. Cl 17,79 %.

2. p-Jodosophenyläthylsulfon, $JO.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$.

Da das Jodidchlorid nur kurze Zeit haltbar ist, muß es nach seiner Darstellung möglichst rasch in eine Natriumcarbonatlösung eingetragen und mehrere Stunden lang sich selbst überlassen werden. Nach dem Abnutschen wurde das Jodososulfon auf einem Tonteller getrocknet und dann gründlich mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 235°.

$C_8H_9O_3SJ$. Ber. akt. O 5,13 Gef. akt. O 5,04 %.

3. p-Jodacetatphenyläthylsulfon, $J(O_2C_2H_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$.

Übergießt man die reine Jodosoverbindung mit kaltem Eisessig, so löst sie sich nach einiger Zeit vollständig auf und beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Salz in monoklinen Nadeln ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167° bis 170°.

$C_{12}H_{15}O_6SJ$. Ber. akt. O 8,86 Gef. akt. O 8,77 %.

4. p-Jodophenyläthylsulfon, $JO_2.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$.

Übergießt man das entsprechende Jodidchlorid mit einer Natriumhypochloritlösung und versetzt das Gemisch von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Eisessig, dann verwandelt sich

das grüngelbe Jodidchlorid schon binnen einiger Stunden in die rein weiße Jodoverbindung, die aus Eisessig oder Wasser umkrystallisiert, kleine Oktaeder liefert; ihr Explosionspunkt liegt bei 220°.

$C_8H_9O_4SJ$. Ber. akt. O 9,78 Gef. akt. O 9,02 %.

b) p-Jodphenylphenylsulfon, seine Mutterstanzen und seine Derivate mit mehrwertigem Jod.

α) Darstellung des p-Jodphenylphenylsulfids, $JC_6H_4.S.C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung wurde das Thiophenol verwendet, das leicht in größerer Menge nach dem von Knoevenagel angegebenen Verfahren zu erhalten ist. Wird das Natriumsalz dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von p-Nitrochlorbenzol erwärmt, so scheidet sich Kochsalz aus und aus der filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das Mononitrophenylsulfid in breiten, gelben Nadeln aus. Es is mit dem von Kehrmann gefundenen identisch, denn sein Schmelzpunkt liegt bei 55°.

Nach den Angaben von Kehrmann und Bauer[1]) wurde das p-Monojodphenylsulfid in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in die Aminoverbindung übergeführt und diese in der Weise in das p-Jodphenylphenylsulfid verwandelt, daß je 5 g der Base in ziemlich konz. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst wurden. Die heiße Lösung wurde dann bis zum Erkalten kräftig durchgerührt, so daß das schwefelsaure Salz in feiner Verteilung zur Ausscheidung kam. In bekannter Weise wurde alsdann das Gemisch mit Natriumnitrit diazotiert, die dunkelgrüne Lösung der Diazoverbindung stark mit kaltem Wasser verdünnt und tropfenweise mit einer Lösung von 10 g Jodkalium in 40 ccm Wasser versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Jodverbindung mit Wasserdampf als gelbes Öl überdestilliert, das durch längeres Kühlen mit Eis krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert das Jodid in glänzend weißen Krystallblättchen,

[1]) Ber. 29, 2364.

die bei 35° sehmelzen. Unter einem Drucke von 11 mm geht es bei 230° als gelbes Öl über, das beim Erkalten wieder fest wird.

$C_{12}H_9SJ$.	Ber.	J	40,69	Gef.	J 40,95 %
	Ber.	S	10,27	Gef.	S 9,96 „ .

β) Versuche zur Darstellung des p-Jodidchlorid-phenylsulfids.

Wie es beim Chlorieren des p-Jodthiophenetols unmöglich ist, das zunächst entstehende Jodidchlorid festzuhalten, ebenso unmöglich ist es, das Jodidchloridphenylphenylsulfid zu fassen. Das Jodidchloridthiophenetol spaltet sich in Äthylchlorid und Jodphenylthiochlorid, das dann weiter in der oben beschriebenen Weise oxydiert wird. Die rein aromatische Verbindung, das Monojodphenylsulfid, dagegen läßt sich durch das hinzutretende Chlor nicht zerlegen; das entstehende Chlorid wird aber durch Zutritt von Wasser zum Sulfoxyd und zum Sulfon oxydiert. Die Reaktionen, die sich während des Chlorierens des Monojodphenylsulfids und beim Stehen des mit Ligroin gefällten Öles an feuchter Luft vollziehen, mögen durch folgende Gleichungen verständlich gemacht werden:

1. $C_6H_5.S.C_6H_4J + Cl_2 = C_6H_5.S.C_6H_4.JCl_2$.
2. $C_6H_5.S.C_6H_4.JCl_2 + H_2O = C_6H_5.S.C_6H_4.JO + 2HCl$.
3. $C_6H_5.S.C_6H_4.JO = C_6H_5.SO.C_6H_4J$.
4. $C_6H_5.S.C_6H_4.JO + C_6H_5.SO.C_6H_4J =$
   $C_6H_5.S.C_6H_4J + C_6H_5.SO_2.C_6H_4J$.

Das Sulfon könnte auch nach folgenden Gleichungen entstehen:

1. $C_6H_5.SCl_2.C_6H_4.JCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO.C_6H_4.JO + 4HCl$.
2. $C_6H_5.SO.C_6H_4.JO = C_6H_5.SO_2.C_6H_4J$.

Bei den Versuchen, das Jodidchlorid des p-Jodphenylsulfids zu erhalten, wurden je 2 g des Jodids in 10 g Chloroform gelöst und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Versetzt man eine solche Lösung, aus der kein Jodchlorid ausfällt, mit Ligroin, so scheidet sich ein zähes, gelbes Öl ab. Nachdem dasselbe eine Nacht auf einem Uhrglase an der Luft gestanden hatte, wurde es in Äther gelöst. Beim Verdunsten des Äthers schied sich neben einer öligen Masse ein fester, weißer Stoff ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die mikroskopische Untersuchung dieser Substanz ergab, daß sie aus zwei verschiedenen Krystallarten bestand; die eine davon schmolz schon bei 105°—110°, die andere erst bei 130° bis 131°. Durch Analysen wurde festgestellt, daß sie chlorfrei ist, und

daß sie gegen 9,59 % Schwefel und gegen 40,35 % Chlor enthält. Da aus den weiter unten folgenden Arbeiten hervorgeht, daß das p-Jodphenylphenylsulfonoxyd bei 106°, das p-Jodphenylphenylsulfon bei 141° schmilzt, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß in den festen Substanzen, die sich aus dem beim Chlorieren des p-Monojodphenylsulfids erhaltenen Öle ausscheiden, das Sulfoxyd und Sulfon vorliegen.

γ) p-Jodphenylphenylsulfoxyd, $C_6H_5.SO.C_6H_4J$,

entsteht, wenn man das Sulfid in Eisessig löst, die Lösung mit Eis kühlt und darauf mit der mit Schwefelsäure versetzten Lösung einer berechneten Menge von Kaliumbichromat oxydiert. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Zeitlang gestanden hat, wird es durch Einwerfen von Eisstückchen gekühlt und mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Erst beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab fällt das weiße Sulfoxyd krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther wird es in weißen, rhombischen Krystallen von beträchtlicher Größe erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 106°.

$C_{12}H_9OSJ$. Ber. S 9,75 Gef. S 9,92 %.

δ) p-Jodphenylphenylsulfon, $C_6H_5.SO_2.C_6H_4J$,

wurde nach ganz verschiedenen Methoden dargestellt. — Zuerst wurden je 2 g des Jodsulfids in Eisessig gelöst, auf einem Wasserbade erwärmt und so lange mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig versetzt, bis eine rotbraune Farbe der Lösung eintrat. Nach Vollendung der Oxydation wurde das Reaktionsgemisch mit Eisstückchen und so viel Wasser versetzt, bis das Sulfon vollständig in Form einer weißen, krystallinischen Masse ausgefallen war. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von 141°.

Später schlugen wir jedoch zur Darstellung des Sulfons den folgenden, sehr empfehlenswerten Weg ein:

10 g p-Jodbenzolsulfonchlorid, $J.C_6H_4.SO_2Cl$, wurden in 10 g Benzol gelöst und mit 40 g Schwefelkohlenstoff verdünnt. Darauf wurden 10 g Aluminiumchlorid langsam in die Lösung eingetragen, wobei schon in der Kälte eine Entwicklung von Salzsäure eintritt. Unter gelindem Erwärmen auf einem Wasserbade ist die Reaktion in 3—4 Stunden vollendet. Nun wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die hinterblei-

bende dunkelgrüne Masse in Eiswasser eingetragen und mit Salzsäure versetzt, um das Aluminiumchlorid zu entfernen. Es scheidet sich hierbei ein rötlichgelb gefärbter fester Stoff ab, dem noch Benzol anhängt, das man mit Wasserdampf zu vertreiben hat. — Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—90% der Theorie.

Aus Alkohol krystallisiert das Sulfon in weißen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 141°.

$C_{12}H_9O_2SJ$. Ber. J 36,91 Gef. J 37,16%
Ber. S 9,36 Gef. S 9,26 „ .

ε) Derivate des Sulfons mit mehrwertigem Jod.

1. Mono-p-jodidchloridphenylphenylsulfon, $JCl_2.C_6H_5.SO_2.C_6H_5$,

scheidet sich als fester, grünlichgelb gefärbter Stoff aus, wenn man in eine Lösung von 2 g des Jodsulfons in 10 g Chloroform Chlor bis zur Sättigung einleitet. Bei langsamem Verdunsten des Chloroforms wird das Jodidchlorid in schönen rhombischen Krystallen erhalten; es zersetzt sich bei 130°.

$C_{12}H_9O_2SCl_2J$. Ber. Cl 17,08 Gef. Cl 17,20%.

2. p-Jodosophenylphenylsulfon, $JO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$.

Zur Herstellung dieser Verbindung wird das Jodidchlorid nach dem Verreiben mit einem Überschuß von kohlensaurem Natron übergossen und von Zeit zu Zeit aufgerührt. Nach einigen Stunden geht das grüngelbe Pulver in das weiße Jodososulfon über, das durch Auswaschen mit Wasser von den anorganischen Substanzen getrennt wird. — Wäscht man die getrocknete Jodosoverbindung mit Äther oder Chloroform aus, um sie von dem sich lösenden Jodsulfon zu trennen, so wird sie zerstört. Benzol dagegen eignet sich als ein vorzügliches Reinigungsmittel. Das mit Benzol ausgezogene und getrocknete Jodosophenylsulfon stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das einen sehr starken Jodosogeruch zeigt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 210°.

$C_{12}H_9O_3SJ$. Ber. akt. O 4,32 Gef. akt. O 4,28%.

3. Essigsaures p-Jodosophenylphenylsulfon, $H_5C_6.SO_2.C_6H_4.J(O_2C.CH_3)_2$,

bildet sich, wenn man die Jodosobase in der Kälte in Eisessig auflöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet es sich in Form weißer Nadeln ab. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 195°. Durch Wasser wird es leicht umgesetzt.

$C_{16}H_{15}O_6SJ$. Ber. akt. O 3,47 Gef. akt. O 3,32 %.

4. p-Jodophenylphenylsulfon, $JO_2.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$.

Durch unsere Versuche wurde festgestellt, daß sich das entsprechende Jodidchlorid mittels eines natriumcarbonatfreien Natriumhypochlorits nicht in die Jodoverbindung überführen läßt. Behandelt man aber Jodosophenylsulfon längere Zeit unter Umrühren mit einer Lösung von Natriumhypochlorit und wenig Eisessig, so geht dasselbe vollständig in die Jodoverbindung über. Jodophenylsulfon ist sowohl in Eisessig, als auch in Wasser sehr schwer löslich. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisiert es in undeutlich ausgebildeten weißen Blättchen. Sein Explosionspunkt liegt bei 220°—223°.

$C_{12}H_9O_4SJ$. Ber. akt. O 8,52 Gef. akt. O 8,34 %.

Freiburg, September 1911.

Über Jodsulfone und ihre Derivate mit mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt und Max Plocksties.

I. p-Jodphenyl-p-tolylsulfon und seine Derivate.

a) p-Jodphenyl-p-tolylsulfon, $JC_6H_4.SO_2(C_6H_4CH_3)$.

p-Jodphenyl-p-Tolylsulfon wird durch Kondensation von p-Jodphenylsulfonchlorid und Toluol nach der Methode von Friedel-Crafts dargestellt. Das dazu erforderliche p-Jodphenylsulfonchlorid entsteht nach den Angaben Langmuirs[1])

[1]) Ber. 28, 91.

in der Weise, daß man Jodbenzol sulfoniert und das mit Kochsalz ausgesalzene p-jodphenylsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Anfangs erwärmten wir 10 g p-Jodphenylsulfonchlorid, 10 g Toluol, 10 g Aluminiumchlorid und 40 g Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang auf einem Wasserbad, destillierten dann den Schwefelkohlenstoff ab und versetzten den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Nach dem Verjagen des noch vorhandenen Toluols hinterbleibt eine schwarze, schmierige Masse, die in Alkohol gelöst und durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle gereinigt wird.

Da bei diesem Verfahren eine beträchtliche Menge Jod ausgeschieden wird, fällt die Ausbeute nur gering aus. — Weit bessere Erfolge erzielt man bei folgender Arbeitsweise: 10 g Sulfonchlorid, 20 g Toluol und 10 g Aluminiumchlorid werden in einem Kolben vereinigt und mehrere Stunden lang unter Eiskühlung stehen gelassen. Nach dieser Zeit läßt man die Reaktion bei Lufttemperatur zu Ende gehen, versetzt die entstandene Masse mit Salzsäure oder Natronlauge und verjagt das Toluol, wobei ein hellbraunes Produkt hinterbleibt. Von den harzigen Beimengungen kann dasselbe durch kurzes Erwärmen mit viel Eisessig befreit werden. Aus der Lösung krystallisiert das Sulfon aus und die farbigen Nebenprodukte bleiben gelöst. Auf diesem Wege wurden aus 10 g Sulfonchlorid 8—10 g Sulfon erhalten. Beim ersten Verfahren lieferten 10 g des Sulfonchlorids nie mehr als 2 g Sulfon.

p-Jodphenyl-p-tolylsulfon krystallisiert aus Alkohol in Rhomben; sein Schmelzpunkt liegt bei 162°.

$C_{13}H_{11}O_2SJ$.	Ber.	C	43,56	H	3,09	J	35,45	S 8,95 %
	Gef.	C	43,40	H	3,40	J	35,68	S 9,06 „.

b) Derivate des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons mit mehrwertigem Jod.

α) Jodosoverbindungen.

1. p-Jodidchloridphenyl-p-tolylsulfon,

$$JCl_3.C_6H_4.SO_2(C_6H_4.CH_3),$$

fällt in feinen, schwefelgelben Nadeln aus, wenn man 2 g Sulfon in möglichst wenig Chloroform auflöst und unter Eiskühlung

Chlor in die Lösung einleitet. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 120°.

$C_{13}H_{11}O_2SCl_2J$. Ber. Cl 16,52 Gef. Cl 16,13%.

2. p-Tolyl-p-phenyljodidchloridsulfonpyridin, $C_6H_4CH_3.SO_2.C_6H_4.JCl_2$, $2\,C_5H_5N$.

Nach Ortoleva[1]) gehen aromatische Jodidchloride, wenn ihre Pyridinlösungen mit Wasser behandelt werden, in Jodosobasen über. Weiter hat derselbe festgestellt, daß beim Einleiten von Chlor in die mit Wasser versetzten Pyridinlösungen der aromatischen Jodide Jodoverbindungen entstehen. Ganz anders verhalten sich diese Sulfonverbindungen. p-Tolyl-p-phenyljodidchloridsulfon liefert beim Schütteln seiner Pyridinlösung mit Eiswasser keine Jodosoverbindung, sondern es wird das Jodsulfon zurückgebildet. Beim Chlorieren von p-Jodphenyl-p-tolylsulfon in wäßriger Pyridinlösung entsteht statt der Jodoverbindung ein hellgelbes Öl, das auf Zusatz von Wasser eine weiße, amorphe Masse liefert. Versetzt man dieses mit Wasser vollständig ausgewaschene Produkt mit Natronlauge, so ist ein deutlicher Pyridingeruch wahrnehmbar. Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, wurde sie nach dem Trocknen mit Toluol und Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Durch die nachfolgenden Analysen wird bewiesen, daß sie ein Additionsprodukt des Jodidchlorids mit 2 Molekülen Pyridin darstellt; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 118°—120°.

$C_{23}H_{21}O_2SN_2Cl_2J$.

Ber.	C	47,01	H	3,59	Cl	12,07	J	21,62	N 4,77 %
Gef.	C	46,81	H	3,41	Cl	11,87	J	21,65	N 5,05 „.

3. p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon, $JO.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CH_3$.

Oben ist bereits darauf hingewiesen, daß sich die Jodosoverbindung nicht mit Hilfe von Pyridin aus dem Jodidchlorid darstellen läßt. Behandelt man letzteres mit 10prozent. Natronlauge, so tritt fast momentan Entfärbung ein, und es bildet sich unter Abspaltung von Chlor als Hauptprodukt das Jod-

[1]) Chem. Centr. 1900 I, 722, und II, 628.

sulfon, dem nur geringe Mengen der Jodosoverbindung anhängen, zurück.

Gute Ausbeute von Jodososulfon erhält man, wenn man das Jodidchlorid mit Sodalösung verreibt und erst später einige Kubikzentimeter Natronlauge hinzufügt. Die Reaktion ist dann nach etwa 24 Stunden vollendet. Das auf diesem Wege dargestellte Jodososulfon enthält nur gegen 1% Jodsulfon. Um es zu reinigen, wurde das schwach gelb gefärbte Pulver mit Chloroform angefeuchtet, dabei wurde es zunächst schmierig und ging schließlich unter Rückbildung von Jodsulfon vollständig in Lösung. Durch eine Reihe von Versuchen ist dann festgestellt worden, daß sich die Aryljodide sowohl aus Jodoso- als auch aus Jodoverbindungen sehr leicht mit Toluol oder Benzol ausziehen lassen. Schüttelt man das p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon, das durch Jodsulfon verunreinigt ist, in einem Kölbchen mehrmals hintereinander mit Toluol oder Benzol, so erhält man es sehr rasch analysenrein. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das sich bei 197° zersetzt.

$C_{13}H_{11}O_2SJ$. Ber. akt. O 4,27 Gef. akt. O 4,03%.

4. Essigsaures p-Jodosophenyl-p-tolylsulfon,

$$(C_6H_4.CH_3).SO_2.C_6H_4.J(O_2C.CH_3)_2,$$

erhält man, wenn man das basische Oxyd in kaltem Eisessig löst und diesen rasch verdunsten läßt. Bei längerem Stehen bildet sich das Sulfon zurück. Das Acetat krystallisiert in glänzenden Nadeln; sein Zersetzungspunkt liegt bei 180°.

$C_{17}H_{17}O_6SJ$. Ber. akt. O 3,36 Gef. akt. O 3,46%.

β) p-Jodophenyl-p-tolylsulfon,

$$JO_2.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CH_3.$$

Bei einer Reihe von Versuchen, die zur Darstellung dieser Jodoverbindung unternommen wurden, stellte sich heraus, daß sie nur aus dem Jodidchlorid durch Einwirkung einer Natriumhypochloritlösung gewonnen werden kann. Die Oxydation beginnt schon in der Kälte und läßt sich durch Aufkochen rasch zu Ende führen. — Durch Waschen mit Toluol läßt sich das getrocknete p-Jodophenyl-p-tolylsulfon leicht reinigen. Es stellt ein weißes Pulver dar, das in Eisessig

leicht, in Wasser schwer löslich ist. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 320°.

$C_{13}H_{11}O_4SJ$. Ber. akt. O 8,20 Gef. akt. O 8,30%.

γ) Jodiniumverbindungen des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons.

1. Di-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumverbindungen.

Die symmetrische Jodiniumbase des p-Jodphenyl-p-tolylsulfons,

$(CH_3.C_6H_4)SO_2.C_6H_4(JOH)C_6H_4.SO_2(C_6H_4.CH_3)$,

entsteht durch Verreiben äquimolekularer Mengen des Jodoso- und Jodophenyl-p-tolylsulfons mit frisch dargestelltem Silberoxyd und Wasser. Sie ist nur in ihrer schwach alkalisch reagierenden Lösung bekannt. — Versetzt man das erhaltene Fillrat mit Jodkalium, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag des Jodiniumjodids ab, der nicht weiter untersucht wurde, da die Ausbeuten sehr gering waren.

2. Phenyl-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumverbindungen.

Das salzsaure Salz der Base erhält man in Lösung, wenn man äquimolekulare Mengen von Quecksilberdiphenyl und p-Jodidchloridphenyl-p-tolylsulfon mit Wasser verreibt und auf 50° erwärmt. Filtriert man nach dem Erkalten das Phenylquecksilberchlorid ab, so befindet sich im Filtrat das Chlorid der Jodiniumbase.

Phenyl-p-tolyl-p-phenylsulfonjodiniumjodid,

$C_6H_5.(J.J)C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CH_3$,

fällt als hellgelbe, krystallinische Verbindung aus, wenn man die Lösung des Chlorids mit Jodkalium versetzt; sein Zersetzungspunkt liegt bei 132°.

$C_{19}H_{16}O_2SJ_2$. Ber. J 45,17 Gef. J 45,12%.

Das Platindoppelsalz,

$[C_6H_5(J.Cl)C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CH_3]_2,PtCl_4$,

fällt aus, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende Niederschlag besteht aus feinen, gelben Nadeln, die sich bei 178° zersetzen.

$C_{38}H_{32}O_4S_2J_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 15,22 Gef. Pt 15,24%.

II. p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon und Derivate.

a) p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon, $JC_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

10 g p-Jodphenyl-p-tolylsulfon werden in Eisessig gelöst, allmählich mit 6 g Chromsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden lang gekocht. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in viel Wasser und fällt die entstandene p-Jodphenylsulfonbenzoesäure aus. Zur Reinigung filtriert man die Säure ab, löst sie in Natronlauge, filtriert die Lösung und scheidet aus ihr das Jodphenylbenzoesäuresulfon mit Salzsäure ab. Aus Eisessig krystallisiert es in farblosen Nadeln, die bei 293° schmelzen. Die Säure kann auch durch Sublimation gereinigt werden.

$C_{13}H_9O_4SJ$. Ber. C 40,19 Gef. C 40,07%
Ber. H 2,33 Gef. H 2,22 „ .

b) Derivate der Säure.

α) Salze.

1. Silbersalz, $JC_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2Ag$.

Man versetzt die Säure mit Ammoniak, verdampft auf einem Wasserbade zur Trockne, löst das Ammoniumsalz in heißem Wasser und fällt mit Silbernitratlösung. Der entstehende weiße, voluminöse Niederschlag krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln.

$C_{13}H_8O_4SJAg$. Ber. Ag 21,80 Gef. Ag 21,73%.

2. Natriumsalz, $JC_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2Na$.

Zur Darstellung dieses Salzes trägt man die Säure in Wasser ein, fügt vorsichtig Natronlauge hinzu und neutralisiert den Überschuß der Base durch Zugabe fester Säure. Die ungelöst bleibende Säure wird abfiltriert und die Lösung des Salzes eingedampft. Es scheiden sich dabei in zu Büscheln gruppierte Nadeln ab.

$C_{13}H_8O_4SJNa$. Ber. Na 5,61 Gef. Na 5,82%.

β) p-Jodidchloridphenyl-p-benzoesäuresulfon, $JCl_2.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

Von den Derivaten der Säure mit mehrwertigem Jod wurde nur das Jodidchlorid hergestellt, weil die Lösungsverhältnisse der Säure ihre Verarbeitung sehr erschwerten. Das p-Jod-

phenyl-p benzoesäuresulfon ist nämlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unlöslich. In Nitrobenzol löst sich in der Wärme ein geringer Teil der Säure auf. Leitet man in eine solche Lösung während ihrer Abkühlung Chlor ein, so scheidet sich ein gelb-krystallinisches Jodidchlorid ab, das stark durch die mitausfallende Muttersubstanz verunreinigt ist. Ein reines Jodidchlorid konnte bislang nicht gewonnen werden. Aus diesem Grunde wurde beim Titrieren viel zu wenig Chlor gefunden.

$C_{13}H_9O_4SCl_2J$. Ber. Cl 15,44 Gef. Cl 10,95%.

III. p-Jodphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon und Derivate mit mehrwertigem Jod.

a) p-Jodphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon, $JC_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

Zur Herstellung des Esters werden 6 g p-Jodphenyl-p-benzoesäuresulfon mit einer Mischung von 50 g absolutem Äthylalkohol und 6 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Mischung etwa 3 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht, bis klare Lösung eingetreten ist. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, wobei sich der Ester in fester Form ausscheidet. Er ist löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol und krystallisiert aus Aceton in feinen Nadeln, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{13}O_4SJ$. Ber. C 43,26 Gef. C 43,08%
Ber. H 3,16 Gef. H 3,38 „.

b) Derivate des Estersulfons mit mehrwertigem Jod.

1. p-Jodidchloridphenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon, $JCl_2.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

Der Ester wird in Chloroform gelöst und unter Eiskühlung Chlor in die Lösung eingeleitet. Hierbei tritt Gelbfärbung und Trübung, aber keine Fällung ein; versetzt man die mit Chlor gesättigte Lösung mit Ligroin, so fällt das Jodidchlorid in Form einer gelben, krystallinischen Masse aus, die sich bei 110° zersetzt.

$C_{15}H_{13}O_4SCl_2J$. Ber. Cl 14,59 Gef. Cl 15,0%.

2. p-Jodosophenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon,
$JO.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$,

entsteht dadurch, daß man das Jodidchlorid in Sodalösung einträgt und nur eine geringe Menge Natronlauge hinzufügt. Nach etwa einem Tage ist die Umsetzung vollendet. Die feste Masse wird dann abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Toluol ausgezogen. Das hinterbleibende Jodosoestersulfon ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das sich bei 235° zersetzt.

$C_{15}H_{13}O_5SJ$. Ber. akt. O 3,7 Gef. akt. O 3,6%.

Das p-Jodophenyl-p-benzoesäureäthylestersulfon konnte nicht dargestellt werden.

IV. p-Jodphenyl-p-xylylsulfon und Derivate.

a) p-Jodphenyl-p-xylylsulfon,
$JC_6H_4.SO_2^{(2)}.C_6H_3(CH_3)_2^{(1;4)}$.

Um das p-Xylyl-p-jodphenylsulfon herzustellen, vereinige man in einem Kolben 10 g p-Jodphenylsulfonchlorid, 10 g p-Xylol und 10 g Aluminiumchlorid. Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler zu versehen. Unter Salzsäureentwicklung beginnt die Reaktion sofort, und die Wärmeentwicklung ist dabei so groß, daß dauernd mit Eiswasser gekühlt werden muß, weil sonst Jodausscheidung stattfindet. Nach Beendigung der Reaktion zieht man die rückständige Masse wiederholt mit Salzsäure in Gegenwart von Eis aus und löst sie darauf in Alkohol. Versetzt man diese Lösung behutsam mit Natronlauge, so scheidet sich das Sulfon als hellgelber Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das p-Jodphenyl-p-xylylsulfon in vierseitigen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115°.

$C_{14}H_{13}O_2SJ$.	Ber.	C 45,14	Gef.	C 45,17%
	Ber.	H 3,52	Gef.	H 3,91 „
	Ber.	J 34,10	Gef.	J 33,97 „
	Ber.	S 8,61	Gef.	S 8,74 „ .

b) Derivate des p-Jodphenyl-p-xylylsulfons mit mehrwertigem Jod.

α) Jodosophenyl-p-xylylsulfonverbindungen.

1. p-Jodidchloridphenyl-p-xylylsulfon,
$JCl_2.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$.

Löst man p-Jodphenyl-p-xylylsulfon in möglichst wenig Chloroform und leitet unter Kühlung mit Eis Chlor ein, so scheidet sich das Jodidchlorid in kurzen, gelben Nadeln ab. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 138°.

$C_{14}H_{13}O_2SCl_2J$. Ber. akt. Cl 16,00 Gef. akt. Cl 15,77%.

2. p-Jodosophenyl-p-xylylsulfon,
$JO.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$.

Verreibt man in einem Mörser das Jodidchlorid mit Sodalösung und fügt darauf einige Kubikzentimeter Natronlauge hinzu, so ist die Umsetzung nach 24 Stunden beendet. Die Jodosoverbindung wird dann abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Toluol ausgezogen. Das so erhaltene schwach gelb gefärbte Pulver zersetzt sich bei 134°.

$C_{14}H_{13}O_3SJ$. Ber. akt. O 4,12 Gef. akt. O 4,12%.

β) p-Jodophenyl-p-xylylsulfon war auf keinerlei Weise darstellbar.

γ) Phenyl-p-xylyl-p-phenylsulfonjodiniumverbindungen.

1. Das Jodiniumchlorid,
$C_6H_5(J.Cl)C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$,

wird erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen von Jodidchlorid und Quecksilberdiphenyl mit Chloroform tüchtig verreibt, das Chloroform vollständig verdunsten läßt und den Rückstand mehrmals mit warmem Wasser auszieht. Beim Verdunsten des Wassers hinterbleibt das Jodiniumchlorid.

2. Platindoppelsalz des Jodiniumchlorids,
$[C_6H_5(J.Cl)C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2]_2, PtCl_4$.

Wird die Lösung des Jodiniumchlorids mit einer Lösung

von Platinchlorid vereinigt, so scheiden sich aus dem Gemisch dünne Nadeln ab, die sich bei 182° zersetzen.

$C_{40}H_{36}O_4S_2Cl_6J_2Pt$. Ber. Pt 14,81 Gef. Pt 15,15%.

3. Phenyl-p-xylyl-p-phenylsulfonjodiniumjodid, $C_6H_5(J.J)C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$.

Versetzt man die Lösung des Jodiniumchlorids mit einer Jodkaliumlösung, so fällt das Jodid in Form einer hellgelben, krystallinischen Masse aus; sein Zersetzungspunkt liegt bei 135°.

$C_{20}H_{18}O_2SJ_2$. Ber. J 44,07 Gef. J 39,96%.

Diese Analyse deutet darauf hin, daß das Jodiniumjodid noch unrein war.

Freiburg i. B., Oktober 1911.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Über 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid und über 1,3,6,4-Dinitroamidopyridiniumchlorid;

von

Th. Zincke und **G. Weisspfenning.**

Zur Ergänzung unserer früheren Mitteilung[1]) haben wir nachträglich noch einige Versuche angestellt, deren Resultate hier kurz folgen.

Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenyldipiperidiniumchlorid (I).

Wie schon erwähnt wurde, entsteht hierbei das Dianilid:

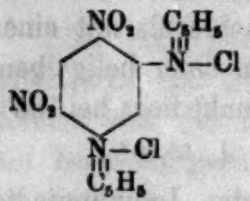
$C_6H_5.NH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH.C_6H_5$.

Der Verlauf der Reaktion war aber nicht aufgeklärt und die weiteren Produkte nicht isoliert worden.

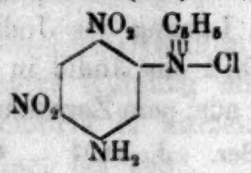
---

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 1.

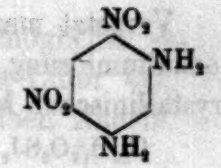
Die Reaktion vollzieht sich in zwei Phasen; bei kurzer Einwirkung des Anilins wird nur ein Pyridinring abgesprengt, neben dem Dianilid bildet sich Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid (II). Bei längerer Einwirkung wird auch dieses angegriffen, es entsteht ein zweites Molekül Dianilid und Dinitrophenylendiamin (III).



I.



II.



III.

5 g Dinitrophenyldipyridiniumchlorid werden mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm Anilin in gelinder Wärme zur Lösung gebracht und die Mischung dann noch fünf Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man läßt erkalten, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, saugt ab und trennt das Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid von dem salzsauren Dianilid durch Ausziehen mit warmem Wasser. Die Lösung wird eingedampft und das Chlorid durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug 2,4 g (70% der berechneten), die an salzsaurem Dianilid 2,5 g (86% der berechneten).

1,3,6,4-Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid (Formel II).

Die Verbindung ist bereits in unserer ersten Mitteilung ausreichend beschrieben worden; wir tragen nur ihr Verhalten gegen Anilin und gegen Alkali nach; beiden Reagenzien gegenüber verhält sie sich wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

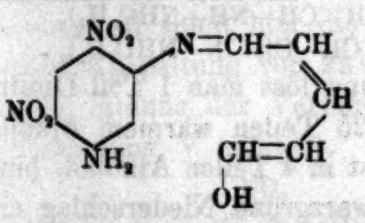
Einwirkung von Anilin. Das Chlorid wird mit der doppelten Menge Anilin so lange unter gutem Umrühren im Wasserbade erwärmt, bis alles mit roter Farbe in Lösung gegangen ist und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sich reichlich salzsaures Dianilid abscheidet. Man läßt dann erkalten, setzt verdünnte Salzsäure im Überschuß zu, saugt den entstandenen roten Brei ab, trocknet und kocht so lange mit Methylalkohol aus, bis alles Dianilid in Lösung gegangen ist. Das zurückbleibende 1,3,4,6-Dinitrodiphenylendiamin

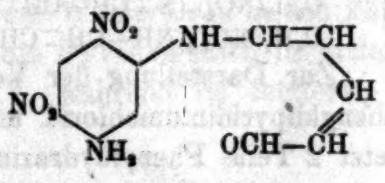
wird aus Eisessig umkrystallisiert; es wurde in bräunlichgelben Krystallen vom Smp. 300° erhalten; mit einem aus 1, 3, 4, 6-Dinitrodichlorbenzol zum Vergleich hergestellten Präparat stimmte es vollständig überein.

Läßt man die Einwirkung des Anilins längere Zeit — drei bis vier Stunden lang — andauern, so verschwindet das Dianilid; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich nur Dinitrophenylendiamin aus, während die Lösung Phenylpyridiniumchlorid enthält.[1])

Einwirkung von Alkali. Gegen Alkali verhält sich die Amidoverbindung in derselben Weise wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid; es entsteht zunächst eine dicke braune Fällung, welche bei längerem Stehen oder auf Zusatz von verdünnter Salzsäure rot wird. Mit Ammoniak oder mit Soda tritt dagegen erst beim Erwärmen oder in konz. Lösung Reaktion ein.

Für die rote Verbindung erscheint uns eine der beiden folgenden Formeln als die wahrscheinlichste; wir fassen sie also in derselben Weise auf, wie die aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehende.[2]) Die Pseudobase selbst kann nicht mehr vorliegen, sie muß in die Aldehydform übergegangen sein, andernfalls müßte sie sich in kalter verdünnter Salzsäure lösen, was nicht der Fall ist.





Zur Darstellung der roten Verbindung versetzt man die wäßrige Lösung des Dinitroamidophenylpyridiniumchlorids mit $^2/_1$n-Natronlauge im Überschuß, läßt einige Zeit lang stehen und säuert mit verdünnter Salzsäure an, wodurch bald Umwandlung des anfangs bräunlichen Niederschlags in den roten Körper erfolgt. Dann wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in kalter konz. Salzsäure, filtriert und verdünnt unter Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasser. So gereinigt bildet die Verbindung ein rotes krystallinisches Pulver; beim Erhitzen verpufft sie

[1]) Vgl. Ann. Chem. 333, 328. [2]) Ebenda, S. 302.

lebhaft unter Hinterlassung sehr voluminöser Kohle. In Aceton und in Alkohol ist der Körper nur wenig löslich, Eisessig zersetzt ihn beim Kochen, kalte konz. Salzsäure löst ohne Veränderung, beim Erwärmen tritt Rückbildung von Dinitroamidophenylpyridiniumchlorid ein. Verdünntes alkoholisches Kali löst mit rotvioletter Farbe.

0,3154 g gaben 0,5443 g CO_2 und 0,1050 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_4O_5$:	Gef.:
C	47,46	47,07 %
H	3,62	3,72 „ .

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrophenyldipyridiniumchlorid.

Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Dipyridiniumchlorid in derselben Weise wie das Monopyridiniumchlorid[1]); es findet ein Austausch des Chlors gegen $N_2H_2C_6H_5$ statt. Auch das früher beschriebene schwarzgrüne Alkaliprodukt reagiert mit Phenylhydrazin, es entsteht die gleiche Verbindung wie mit dem Dinitrophenyldipyridiniumchlorid. Was ihre Konstitution angeht, so fassen wir sie in derselben Weise auf wie die einfache Verbindung, nehmen also eine Aufspaltung beider Pyridinringe an; eine der folgenden Formeln würde dann in Betracht kommen:

$C_6H_2(NO_2)_2(N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH{-}NHC_6H_5)_2$.

$C_6H_2(NO_2)_2(NH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N{-}NHC_6H_5)_2$.

Zur Darstellung der Verbindung löst man 1 Teil Dinitrophenyldipyridiniumchlorid in 20—25 Teilen warmem Alkohol, setzt 2 Teile Phenylhydrazin, gelöst in 4 Teilen Alkohol, hinzu und erwärmt, bis der anfangs schwarzgrüne Niederschlag eine rein schwarze Farbe angenommen hat. Dann wird erkalten gelassen, die schwarze Verbindung abfiltriert, mit heißem Alkohol ausgewaschen und mit Aceton ausgekocht.

Man erhält ein tiefschwarzes schwach krystallinisches Pulver, welches sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löst.

0,2636 g gaben 47 ccm N bei 17° und 745 mm.

	Ber. für $C_{28}H_{28}N_8O_4$:	Gef.:
N	20,82	20,22 %.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure tritt Zersetzung ein, die aber nicht näher untersucht ist.

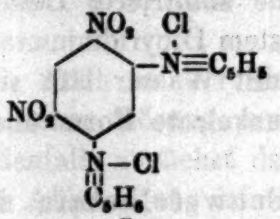
[1]) Ann. Chem. 330, 371 u. 333, 326.

II. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenylpyridinium- und -dipyridiniumchlorid;

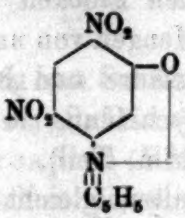
von

Th. Zincke und **G. Weisspfenning.**

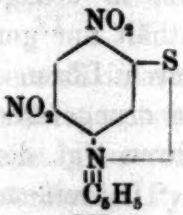
Gelegentlich der oben mitgeteilten Versuche haben wir auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (I) untersucht. Das Resultat war ein überraschendes; in guter Ausbeute erhielten wir einen Körper, welcher dem früher beschriebenen Betain (II)[1]) entspricht, an Stelle von Sauerstoff enthält er Schwefel (III).



I.

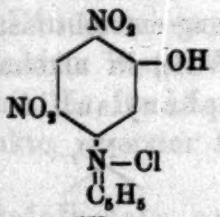


II.

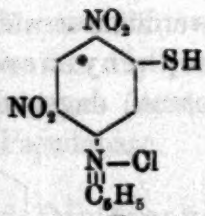


III.

Augenscheinlich handelt es sich hier um einen Prozeß, welcher mit der hydrolytischen Spaltung des Dinitrophenyldipyridiniumchlorids verglichen werden kann; der Schwefelwasserstoff spielt hier die Rolle des Wassers. In beiden Fällen findet Abspaltung von salzsaurem Pyridin statt, im ersteren unter Bildung der Verbindung IV, während im letzteren die Verbindung V entsteht.



IV.



V.

Beide sind unbeständig, sie verlieren sofort Salzsäure und gehen in die zugehörigen Betaine (Formel II und III) über.

Die Bildung des Schwefelbetains (III) erfolgt sowohl in wäßriger als auch in alkoholisch-wäßriger Lösung; bei Anwendung von absolutem Alkohol bleibt sie dagegen aus. Der

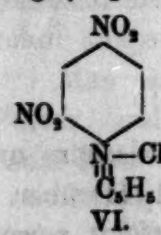
[1]) Dies. Journ. 82, 1 (1910).

Schwefelwasserstoff wirkt jetzt reduzierend, kleine Kryställchen vom Schwefel scheiden sich aus und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen gelbroten, wenig charakteristischen Körper, der nicht untersucht worden ist. Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn 90prozent. Alkohol als Lösungsmittel dient, die Lösung wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff braunrot und scheidet bald das Schwefelbetain als dunkelroten krystallinischen Niederschlag ab. Aber auch hier entstehen Nebenprodukte, die zum größten Teil in Lösung bleiben; bei längerem Stehen krystallisiert meistens etwas Schwefel aus.

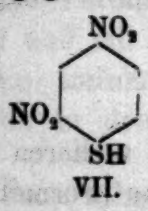
Am glattesten verläuft die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung, das Schwefelbetain scheidet sich bald in orangefarbenen Flocken aus, die abfiltrierte Lösung enthält nur geringe Mengen von unzersetztem Dipyridiniumsalz. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser läßt sich die orangefarbene Abscheidung in die dunkelrote Form überführen (vgl. den experim. Teil).

In seinem Verhalten gleicht das Schwefelbetain der Sauerstoffverbindung. Wie diese löst es sich in konz. Salzsäure unter Bildung eines Salzes, dem Formel V zukommt; Wasser zerlegt das Salz sofort. Auch von Alkali, namentlich bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton, wird das Schwefelbetain verändert; es geht mit tief rotbrauner Farbe in Lösung (vgl. im übrigen den experim. Teil).

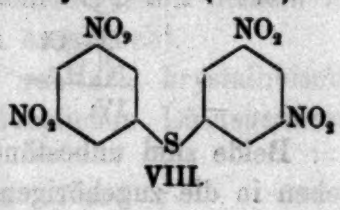
Auch das schon früher beschriebene Dinitrophenylpyridiniumchlorid (VI)[1]) wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; in verdünnter wäßriger Lösung entsteht fast ausschließlich Dinitrophenylmercaptan (VII), in alkoholischer Lösung (90prozent.) dagegen Dinitrophenylsulfid (VIII).



VI.



VII.

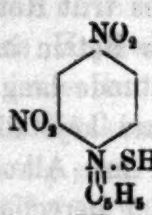


VIII.

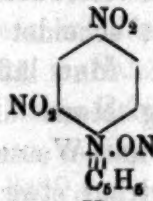
Der Übergang des Pyridiniumsalzes in das Mercaptan unter dem Einfluß von Schwefelwasserstoff entspricht der Um-

[1]) Ann. Chem. 333, 296 (1904).

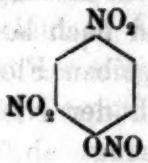
wandlung dieses Salzes in Dinitrophenol bei Gegenwart von Natriumnitrit.[1]) Im ersteren Falle wird sich als primäres Produkt ein Pyridiniumhydrosulfid (IX) bilden, welches dann in Pyridin und das beständige Mercaptan zerfällt, im zweiten Falle entsteht zunächst ein Nitrit (X), welches unter Abspaltung von Pyridin das leicht zersetzliche Nitrit des Dinitrophenols (XI) gibt, das dann hydrolytisch gespalten wird.



IX.



X.



XI.

Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung, welche zum Sulfid (VIII) führt, entsteht jedenfalls zunächst das Mercaptan (VII), welches aber nicht zur Abscheidung kommt, sondern sich mit unverändertem Pyridiniumsalz, entsprechend der folgenden Gleichung, umsetzt.

$$C_6H_3(NO_2)_2SH + C_6H_3(NO_2)_2.NC_5H_5.Cl = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S + NC_5H_5 + HCl.$$

In der Tat kann man auf diese Weise das Sulfid ohne Schwierigkeiten herstellen.

Wendet man bei diesen Reaktionen an Stelle von Schwefelwasserstoff Schwefelnatrium an, so bildet sich auch in wäßriger Lösung das Sulfid (VIII); als Zwischenprodukt entsteht vielleicht das Dinitrophenylpyridiniumsulfid, welches sich dann in gleicher Weise zersetzt wie das Hydrosulfid. Sehr glatt verläuft die Reaktion aber nicht, es entstehen immer Nebenprodukte, in erster Linie die Pseudobase.

Schwefelbetain aus 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (Formel III).

Das Schwefelbetain existiert in zwei Modifikationen, einer orangefarbenen, augenscheinlich wasserhaltigen und einer dunkelroten krystallinischen. Die erstere entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Dinitrodipyridinium-

[1]) Ann. Chem. 333, S. 301.

salz in wäßriger Lösung, die zweite bei Gegenwart von Alkohol. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser kann die orangefarbene Form leicht in die rote krystallinische übergeführt werden. Die umgekehrte Umwandlung gelingt dagegen nur schwierig.

Zur Darstellung des orangegelben Schwefelbetains löst man das Dipyridiniumsalz in 100 Teilen Wasser und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff; es tritt Rotfärbung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Betain in dicken orangegelben Flocken ab. Man läßt eine Stunde lang stehen, wodurch der Niederschlag etwas dichter und krystallinischer wird, saugt ab, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der berechneten.

Das Schwefelbetain bildet, auf diese Weise dargestellt, sehr kleine feine orangegelbe, verfilzte Blättchen. Beim Erhitzen verpufft es unter Hinterlassung voluminöser Kohle; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es nur wenig löslich, am leichtesten noch in Aceton, eine vollständige Reinigung läßt sich nur durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Wasser erreichen, wobei es aber meistens in die rote Form übergeht.

0,1998 g ursprüngliche, im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0,1590 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4S, H_2O$[1]):	Gef.:
S	10,84	10,93%.

Die rote Modifikation stellt man aus der orangegelben in folgender Weise dar. Man rührt mit verdünnter Salzsäure an und setzt nach und nach konz. Salzsäure zu, bis vollständige Lösung eingetreten ist, filtriert und verdünnt sofort mit dem mehrfachen Volum Wasser. In der Regel tritt nach kurzer Zeit Abscheidung der roten Form ein, durch Zusatz von etwas Ammoniak wird sie beschleunigt. Die abgeschiedenen Kryställchen werden filtriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Wendet man sehr viel Salzsäure zur Lösung an, so tritt auf Zusatz von Wasser keine Fällung ein und Ammoniak bewirkt dann bisweilen Abscheidung der orangegelben Modifikation.

Direkt entsteht die rote Modifikation, wenn man das Di-

[1]) Eine direkte Wasserbestimmung hat sich nicht ausführen lassen.

pyridiniumsalz in 50 Teilen 90prozent. Alkohol löst und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet nach einiger Zeit das Betain als rotes krystallinisches Pulver aus. Man filtriert und reinigt in der oben beschriebenen Weise durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Wasser. Die Ausbeute ist weniger gut als beim Arbeiten in wäßriger Lösung.

Das rote Schwefelbetain bildet dunkelrote schön glänzende Krystallblättchen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich; in Salzsäure löst es sich farblos und ohne Rückstand auf; beim Erhitzen tritt Verpuffung ein.

0,2650 g gaben 0,4655 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,2273 g gaben 0,1888 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_7N_3O_4J$:	Gef.:
C	47,63	47,91 %
H	2,54	2,66 „
J	11,57	11,41 „ .

Die Substanz war im Vakuum bei 80° getrocknet.

Mit Säuren bildet das Schwefelbetain farblose Salze, welche durch Wasser sofort zerlegt werden.

Das salzsaure Salz (Formel V) scheidet sich in weißen Kryställchen ab, wenn das Betain mit alkoholischer Salzsäure übergossen wird; in Nadeln erhält man es aus der mit viel Alkohol und wenig Salzsäure dargestellten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der salzsauren Lösung des Betains auf Zusatz von Platinchlorid als rötlicher amorpher Niederschlag ab, der beim Stehen in der Lösung dunkelrot und krystallinisch wird.

Charakteristisch für das Schwefelbetain ist dann noch sein Verhalten gegen Alkali. Wäßriges Alkali ($^2/_1$ n) wirkt in der Kälte nur wenig ein, beim Erwärmen lösen sich aber beide Formen mit tief braunroter Farbe, leicht erfolgt auch in der Kälte die Lösung bei Gegenwart von Alkohol, noch leichter in wäßrigem Aceton. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Lösungen klar, geben aber beim Ansäuern mit Essigsäure einen dicken orangefarbigen Niederschlag, der beim Stehen etwas krystallinisch wird; er ist in verdünntem Alkali mit tief braunroter Farbe löslich, in Soda dagegen unlöslich. Bei längerem Stehen verändert sich die alkalische Lösung, sie wird röter

und gibt mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr, wohl aber durch Salzsäure; es scheidet sich ein fast schwarzer amorpher Körper ab.

Möglicherweise entspricht das orangefarbige Alkaliprodukt der aus dem Sauerstoffbetain mit Alkali dargestellten Verbindung[1]); sie könnte dann der Formel

$$(NO_2)_2C_6H_4(SH)N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH.OH$$

entsprechen. Aber während die Sauerstoffverbindung durch Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure wieder in das Betain verwandelt werden konnte, tritt bei der Schwefelverbindung keine Rückverwandlung ein, sie geht zwar in Lösung, beim Verdünnen mit Wasser scheidet diese aber kein Schwefelbetain ab, sondern einen schmutziggelben amorphen Niederschlag.

Übrigens ist das Schwefelbetain selbst gegen Salzsäure empfindlich; bleibt die anfangs fast farblose Lösung stehen, so nimmt sie eine rötliche Farbe an und gibt jetzt auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Näher untersucht sind diese Vorgänge noch nicht.

Überführung von 1,3,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid in Dinitrophenylmercaptan und in Dinitrophenylsulfid (Formeln VII und VIII).

Zur Umwandlung in das Mercaptan löst man das Pyridiniumsalz in 100 Teilen Wasser und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff; sie färbt sich gelb und scheidet beim Stehen dicke gelbe Flocken aus, so daß das Ganze schließlich fast breiartig wird. Man saugt ab, bringt das Mercaptan durch verdünntes Ammoniak in Lösung, filtriert, fällt mit Säure aus und krystallisiert nach dem Trocknen aus Benzol-Benzin um. Lange feine Nadeln vom Smp. 131°, in allen Eigenschaften mit dem Dinitrophenylmercaptan übereinstimmend. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig trat Bildung des Disulfids ein; das erhaltene Produkt zeigte vollständige Übereinstimmung mit einem zum Vergleich hergestellten Präparat.

Das Sulfid (Formel VIII) entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen nur in geringer Menge. Als Hauptprodukt bildet es sich, wenn man die Einwirkung von Schwefel-

[1]) Dies. Journ. 82, 12 (1910).

wasserstoff auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung vor sich gehen läßt. Man löst in 50 Teilen 90prozent. Alkohol und sättigt mit Schwefelwasserstoff; die Lösung wird rotgelb und beim Stehen scheiden sich lange gelbe Nadeln des Sulfids ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Smp. bei 192°; die erhaltene Verbindung zeigte vollständige Übereinstimmung mit einem aus Dinitrochlorbenzol dargestellten Produkt.

III. Über Trinitrophenylpyridiniumchlorid;

von

Th. Zincke.

Vor kurzem haben Busch und Kögel in diesem Journal[1]) einige Versuche über Trinitrophenylpyridiniumchlorid mitgeteilt, welche ich durch eine kurze Notiz vervollständigen möchte. Ich habe die betreffende Verbindung schon vor längerer Zeit durch G. Heuser[2]) untersuchen lassen, sie wurde in ätherischer Lösung dargestellt und in Form einer gelblichweißen krystallinischen Masse erhalten, welche bei 119°—120° unter Zersetzung schmolz. Es gelang Heuser nicht, das Chlorid umzukrystallisieren; die Analysenergebnisse waren aber ausreichend, weshalb einige weitere Versuche angestellt wurden.

Wie ich später gefunden habe, läßt sich das Pyridiniumchlorid leicht reinigen, so daß die Darstellung in ätherischer Lösung die einfachste und bequemste sein dürfte. Das Pikrylchlorid wird in der ausreichenden Menge Äther gelöst und die äquimolekulare Menge Pyridin langsam zugesetzt (auf 5 g Chlorid 1,6 g Pyridin); es scheidet sich zunächst ein gelbes Additionsprodukt aus[3]), welches beim Stehen gelblich-weiß und krystallinisch wird. Durch Zusatz von etwas Pyridin kann man

---

[1]) Dies. Journ. 84, 507.

[2]) Dissertation Marburg 1901.

[3]) Vgl. Busch und Kögel, S. 513.

die Umwandlung beschleunigen. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach, löst in heißem absoluten Alkohol, filtriert und fällt mit Äther aus.

So gereinigt, bildet das Trinitrophenylpyridiniumchlorid ein fast weißes Krystallpulver; bei 128°—129° schmilzt es unter Zersetzung in Pikrylchlorid und Pyridin. In Wasser und in Alkohol ist es klar löslich; beim Erhitzen der Lösungen treten die von Busch und Kögel beschriebenen Zersetzungen ein. Alkoholische Salzsäure spaltet das Pyridiniumsalz unter Rückbildung von Pikrylchlorid und Pyridin; man erhitzt im geschlossenen Rohr einige Zeit lang auf 100°. Die Rückbildung der Komponenten erfolgt hier leichter wie bei dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Platindoppelsalz: $(C_{11}H_7N_4O_6Cl)_2PtCl_6$. Gelblicher krystallinischer Niederschlag, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich, bei 255° unter Zersetzung schmelzend.

0,1864 g gaben 0,0362 g Pt.

Ber.: 19,68 Gef.: 19,42 %.

Einwirkung von Natriumnitrit. Wird die wäßrige Lösung des Pyridiniumsalzes mit Natriumnitritlösung versetzt, so scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher der Hauptsache nach aus dem von Busch und Kögel beschriebenen Trinitrophenylpyridiniumpikrat besteht; die Zersetzung ist eine vollständige.

Eine gleichverlaufende Reaktion ist bei der Dinitroverbindung beobachtet worden[1]); als erstes Produkt wird das Nitrit des Pyridiniumsalzes sich bilden, welches dann hydrolytisch gespalten wird. Die so entstehende Pikrinsäure setzt sich dann sofort mit unverändertem Pyridiniumsalz um.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Es ist nicht gelungen, das erwartete Trinitrophenylmercaptan oder das zugehörige Sulfid zu isolieren. Sowohl in wäßriger, als auch in alkoholischer Lösung tritt anscheinend sofort Reduktion ein, da den sich ausscheidenden braunen Produkten immer Schwefel beigemengt ist. Durch Ausziehen des Re-

[1]) Ann. Chem. 333, 301.

aktionsproduktes mit Aceton kann der Schwefel entfernt werden, er bleibt ungelöst. Aus der tief rotbraunen Lösung läßt sich mit verdünnter Salzsäure ein fast schwarzes Produkt abscheiden, welches aus Eisessig in schönen schwarzvioletten, metallisch glänzenden Blättchen krystallisiert; durch Alkali wird es tief schwarz. Es ist schwefelhaltig und stellt vielleicht ein Reduktionsprodukt des Trinitrophenylsulfids dar. Das Hauptprodukt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ist aber ein braunroter Körper, dessen Reinigung noch nicht gelang.

Einwirkung von Anilin. Nach den Angaben von Busch und Kögel reagiert Anilin glatt mit dem Pyridiniumsalz unter Bildung von Pikrylanilin und Pyridin. Damit stimmen unsere Beobachtungen nicht überein, in kleiner Menge entsteht immer das Dianilid: $C_{17}H_{16}N_2$, welches sich als salzsaures Salz leicht isolieren läßt; es ist gleichgültig, ob man in alkoholischer Lösung die Reaktion vor sich gehen läßt (Heuser) oder ohne Lösungsmittel. Aus 1 g Pyridiniumsalz erhielt ich auf letztere Weise 0,16 g des roten salzsauren Dianilids: $C_{17}H_{16}N_2$, HCl. Gleichzeitig muß eine entsprechende Menge Pikramid (0,12 g) entstehen, dessen Abscheidung aber nicht gelungen ist; ich habe das Auftreten von Pikramid ebensowenig nachweisen können wie früher Heuser, der den betreffenden Versuch mit 5 g Pyridiniumsalz angestellt hat.

Daß Busch und Kögel bei ihren Versuchen kein Dianilid erhalten haben, beruht vielleicht darauf, daß diese Verbindung durch das überschüssige Anilin unter Bildung von Phenylpyridiniumchlorid zersetzt worden ist.[1]) Auch das Pikramid könnte mit Anilin weiter reagieren unter Bildung von Pikrylanilin; nach einem direkten Versuch zu urteilen, erscheint das allerdings wenig wahrscheinlich.

Einwirkung von Alkali, Soda und Ammoniak. Die drei Reagentien führen im wesentlichen zu derselben Verbindung, welche als Pseudobase aufzufassen sein wird; ob sie aber die Carbinolform oder die Aldehydform ist, muß dahin-

[1]) Ann. Chem. 333, 328.

gestellt bleiben. Die Einwirkung verläuft aber nicht so glatt, wie bei dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid, es macht sich immer ein starker Geruch nach Pyridin bemerkbar. Von der Pseudobase der Dinitroverbindung unterscheidet sich die Trinitrobase ganz wesentlich dadurch, daß sie sauren Charakter besitzt. Das Kaliumsalz haben jetzt Busch und Kögel in reinem Zustand dargestellt, das Natriumsalz ist von Heuser erhalten worden. Busch und Kögel sprechen die Vermutung aus, daß es sich bei diesen Salzen um die chinoide Form der Pseudobase handeln könne. Möglich ist das schon, aber dann sollte doch auch die Dinitroverbindung eine stärkere Säure sein, als sie tatsächlich ist.[1])

Aus der alkalischen Lösung, wie man sie durch Versetzen des Trinitropyridinsalzes mit Alkali erhält, kann die Pseudobase durch Säuren abgeschieden werden, sie bildet dann einen an Ferrihydroxyd erinnernden Niederschlag. In besserer Form erhält man sie durch Fällen des Pyridiniumsalzes mit Soda oder Ammoniak; der zunächst entstehende dicke braunrote Niederschlag wird bald dunkelviolett und feinkörnig. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Äther kann die Pseudobase gereinigt werden. Heuser erhielt auf diese Weise braune Kryställchen, welche bei 190°—193° unter Zersetzung schmolzen. In heißem Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, läßt sich aber nicht daraus umkrystallisieren. In Alkohol und Benzol löst sie sich schwer, in Alkali ist sie mit rotbrauner Farbe löslich.

Die Analyse (Heuser) hat annähernde Werte ergeben.

0,1064 g gaben 0,1588 g CO_2 und 0,0216 g H_2O.
0,1854 g gaben 29,5 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Ber. für $C_{11}H_5N_4O_7$:	Gef.:
C	42,83	43,15 %
H	2,61	2,85 „
N	18,22	18,48 „ .

Die Verbindung ist nicht so gut charakterisiert, wie die Pseudobase der Dinitroreihe, sie ist auch viel leichter zersetzlich; eine einigermaßen glatte Rückbildung in das Pyri-

[1]) Ann. Chem. 333, 304.

diniumsalz hat sich nicht erreichen lassen. Auch bei Anwendung von Eisessig-Salzsäure bildet sich immer gleichzeitig Pikramid, bei Anwendung von verdünnter Salzsäure entsteht fast ausschließlich Pikramid. Die Zersetzungen verlaufen aber nicht glatt, es entstehen Nebenprodukte, doch hat das zweite Spaltungsprodukt, der Glutaconaldehyd, auch hier nicht isoliert werden können.

Marburg, Dezember 1911.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Über die Oxydationsprodukte der Sebacinsäure;

von

Eyvind Bödtker.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich in Übereinstimmung mit Carette[2]) gefunden, daß als Hauptprodukte bei der Oxydation der Sebacinsäure durch Salpetersäure Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure entstehen. Außerdem erhielt ich Säuregemische, die nach Umkrystallisieren aus Wasser oder aus den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sich nicht trennen ließen. Deren Schmelzpunkte lagen in größeren oder kleineren Intervallen zwischen 65° und 110°. Ich hatte mir vorgesetzt, die Aufgabe, die mir von Johannes Wislicenus gestellt worden war, gelegentlich wieder aufzunehmen. Erst acht Jahre nach seinem Tode ist es mir gelungen, das Problem zu lösen, nachdem ich während der letzten Jahre von Zeit zu Zeit damit gearbeitet habe.

Die Literatur über die Oxydation der Sebacinsäure ist eine recht reichhaltige. Sie geht in die Zeiten zurück, wo

---

[1]) Über die Darstellung und Oxydation der Sebacinsäure. Leipzig 1891. Gustav Fock. Durch ein Mißverständnis meinerseits ist diese Arbeit nur als Dissertation veröffentlicht.

[2]) Compt. rend. 101, 1498.

man über die Bedeutung des konstanten Schmelzpunktes als Eigenschaft eines einheitlichen Körpers kein klares Verständnis hatte. Um nur diejenigen Autoren zu nennen, die ein richtiges Resultat erhalten haben, sei erwähnt, daß Carlet[1]) die Bernsteinsäure und Arppe[2]) die Adipinsäure als Oxydationsprodukte gefunden haben, nachdem die Entstehung der letzten Säure von Wirz[3]) als sicher vorausgesagt war. Sonst muß man mit Carette[4]) annehmen, daß das Vorhandensein der damals nicht bekannten Glutarsäure die Ursache der vielen Irrungen der genannten und mehrerer anderen Autoren ist. Der neueste Bericht[5]) über die Oxydation der Sebacinsäure gibt die freilich überraschende Nachricht, daß die Sebacinsäure überhaupt nicht von Salpetersäure angegriffen werde.

Was nun zunächst die Oxydationsprodukte betrifft, so läßt sich von vornherein sagen, daß sie aus niederen symmetrischen Homologen der Sebacinsäure, möglicherweise aus Ketonsäuren, resp. aus Oxysäuren der Oxalsäurereihe bestehen müssen. Die niedrigen Schmelzpunkte der erhaltenen Säuren deuten nicht auf einfache Homologe, von denen nur die Glutarsäure unter 100° schmilzt. Höchstens könnte man an die bei 106° schmelzende Pimelinsäure denken.

Oxydation der Sebacinsäure.

Im ganzen wurden 850 g Sebacinsäure oxydiert, und zwar in Portionen von je 100 g, die in einer geräumigen Retorte mit 500 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,41) auf einem Desagaschen Pilzbrennerofen gelinde gekocht wurden. Die im Laufe eines Tages überdestillierte Salpetersäure wurde jeden Morgen zurückgegossen und dann weiter gekocht, bis alle Sebacinsäure verschwunden war, was mit dem Nachlassen der Entwicklung von Stickoxyden zusammenfiel. Die Oxydation hatte dann 6—7 Tage gedauert. Die aus drei Oxydationen (300 g Sebacinsäure) erhaltene salpetersaure Lösung wurde alsdann mit den ausgeschiedenen krystallinischen Krusten in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salpetersäure vollständig

---

[1]) Dies. Journ. **60**, 182.
[2]) Centrablbl. **1865**, S. 214.
[3]) Ann. Chem. **104**, 280.
[4]) Compt. rend. **102**, 692.
[5]) Journ. Chem. Soc. **67**, 155.

verjagt war. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit heißer Barytlösung neutralisiert (580 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ in $2^1/_2$ Liter Wasser). Es fiel sofort ein gelblicher Niederschlag von Baryumsuccinat aus (etwa 200 g). Nach dem Erkalten wurde filtriert und im Filtrat eine kleine Menge überschüssigen Baryts mit Kohlensäure gefällt, wiederum filtriert und auf ein Volum von etwa einem halben Liter eingedampft. Der entstandene Niederschlag von Baryumadipinat (etwa 35 g) wurde heiß abfiltriert und das braune Filtrat durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und weiter eingeengt. Es krystallisierten jetzt Krystalle von Baryumglutarat in blumenkohlähnlichen Aggregaten (etwa 80 g) und aus der Mutterlauge wurden noch zwei Krystallisationen desselben Salzes erhalten (nach Umkrystallisieren zusammen etwa 30 g). Jetzt ließen sich aber keine Krystalle mehr gewinnen. Auf eine gewisse Konzentration eingedampft, erstarrte die Lösung zu einer amorpher Masse. Die Säuren wurden nun durch die eben genügende Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt; aus dem wäßrigen Filtrat vom Baryumsulfat wurden Krystalle vom Smp. 100°—130° und aus deren Mutterlauge solche vom Smp. 60°—105° erhalten. Da Pimelinsäure als wahrscheinlicher Bestandteil der Säuregemische angenommen wurde, versuchte ich jetzt eine Trennung nach dem Verfahren von Bouveault[1]) zu bewerkstelligen. Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit des pimelinsauren Calciums in siedendem Wasser. Es zeigte sich aber, daß die Calciumsalze der vorliegenden Säuren sich ganz so wie die Baryumsalze verhalten. Die Säuren wurden deshalb wiederum durch Behandeln mit Schwefelsäure regeneriert. Ein Versuch, die Säuren in Anilide überzuführen und als solche zu trennen, blieb ohne Erfolg. Ebensowenig gelang eine Trennung der Säuren durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Es blieb nichts anderes übrig, als nach einem geeigneten Lösungsmittel für eine fraktionierte Krystallisation zu suchen.

Die Menge der aus 850 g Sebacinsäure erhaltenen Säuren, die nicht in Form ihrer Baryumsalze getrennt werden konnten, betrug etwa 70 g. Sie wurden im Exsiccator getrocknet und wiederholt mit kaltem, absolutem Äther ausgezogen.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 19, 562.

A. Der von Äther nicht gelöste Teil, der nur gering war, wurde in siedendem Benzol gelöst. Nach Erkalten schieden sich sofort Krystalle vom Smp. 97° aus (Glutarsäure). Beim Einengen der Benzolmutterlauge krystallisierte eine Säure vom Smp. 101°—102°. Ihr Schmelzpunkt blieb auch nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol konstant. Es lag somit keine Pimelinsäure (Smp. 106°) vor. Die Quantität betrug etwa 1 g. Die Verbrennung ergab folgende Werte:

I. 0,1108 g gaben 0,0716 g H_2O und 0,2188 g CO_2.
II. 0,1004 g gaben 0,0630 g H_2O und 0,1974 g CO_2.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5$:	Gef.: I.	II.
C	53,96	53,85	53,51%
H	6,93	7,18	6,97 „ .

Demnach ist die Säure jedenfalls identisch mit der von Toennies[1]) in Baeyers Laboratorium dargestellten Hydrobutyrofuronsäure, $COOH[CH_2]_2CO[CH_2]_4(COOH)$:4-Nonanondisäure, deren Bildung bei Oxydation der Sebacinsäure leicht denkbar ist. Die Säure gibt, wie von Toennies angegeben, ein schwer lösliches Silbersalz.

B. Die ätherische Lösung enthielt den größten Teil des Säuregemisches. Der Äther wurde abdestilliert, und der Rückstand mit siedendem Benzol ausgezogen. Ungelöst blieb eine Säure vom Smp. 151°—152° (Adipinsäure). Aus der Benzollösung wurden Krystalle vom Smp. 80°—115° erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Benzol sich unverändert ausschieden. Das Benzol wurde deshalb abdestilliert und der Rückstand mit kaltem, absolutem Äthylacetat extrahiert. Ungelöst blieb fast reine Adipinsäure (Smp. 150°—152°). Aus der Lösung krystallisierten nach dem Konzentrieren Säuren vom Smp. 89°—130°, die wiederum, mit kaltem Äthylacetat behandelt, etwas Adipinsäure zurückließen. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis schließlich keine Adipinsäure mehr erhalten wurde. Aus der Lösung krystallisierten jetzt Säuren, die meistens unter 90° schmolzen. Das Äthylacetat wurde dann abdestilliert und der Rückstand in heißem Benzol vollständig gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierten sofort

[1]) Ber. 12, 1201.

Säuren vom Smp. 100°—130°, die sich wieder nur teilweise in siedendem Benzol lösten. So wurde weiter verfahren, bis sich schließlich alles wieder leicht in heißem Benzol löste. Das Ungelöste ist Adipinsäure von ziemlicher Reinheit. Aus der Benzollösung krystallisiert jetzt reine Glutarsäure.

Es gelingt schlieslich auf diesem Wege, die Säuren bis auf den letzten Rest in Adipin- und Glutarsäure zu trennen. Eigentümlich ist, daß die in Benzol unlösliche Adipinsäure sich bei Gegenwart von Glutarsäure darin löst, und daß die betreffenden Säuren Gemische bilden, deren Schmelzpunkte sogar bis 55°—65° herabsinken.

Ein sehr geeignetes Krystallisationsmittel ist auch das Äthylnitrat. Das Lösungsvermögen desselben liegt in dem vorliegenden Falle zwischen dem des Äthylacetats und des Benzols, so daß man bei Anwendung dieses einzigen Lösungsmittels vielleicht leichter zum Ziel kommen kann. Auch hat das Äthylnitrat den Vorteil, daß es leicht alkoholfrei zu bekommen ist, was bei dem Äthylacetat nicht der Fall ist, und die Säuren esterifizieren sich ungemein leicht. Ich habe aber erst die Anwendung des Nitrats versucht, nachdem ich mit der Trennung fast fertig war.

Die Ergebnisse dieser recht langwierigen Untersuchung sind nun einfach die, daß bei der Oxydation der Sebacinsäure durch Salpetersäure nur Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure nebst einer kleinen Menge 4-Nonanondisäure entstehen. Dies gilt wenigstens, wenn die Oxydation zu Ende geführt wird, d. h. bis zum völligen Verschwinden der Sebacinsäure. Daß unter anderen Umständen Zwischenprodukte entstehen können, ist ja möglich.

Aus 850 g Sebacinsäure wurden annähernd erhalten: 200 g Bernsteinsäure, 155 g Glutarsäure, 65 g Adipinsäure und 1 g 4-Nonanondisäure.

Januar 1912.

Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz;

von

S. Zeisel.

[Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.]

M. v. Schmidt hat versucht, meine Einwände[1]) gegen seine Ansicht über die natürliche Entstehung der Korksubstanz[2]) zu entkräften. Aus Nachstehendem ergibt sich jedoch die vollkommene Haltlosigkeit seiner Entgegnung.[3]) Er findet meine Argumentation nicht eben glücklich formuliert, wohl weil sie sich einem sachgemäßen Widerlegungsversuche nicht fügen will. So schafft er sich denn durch unrichtige Wiedergabe meines Gedankenganges[4]) ein geeignetes Substrat für seine Ausführungen. Es gelingt ihm jedoch nicht, den Kundigen davon zu überzeugen, daß die seinerzeit von ihm selbst[5]) anerkannten Voraussetzungen für die Zulässigkeit seiner Glyceridhypothese nicht erfüllt sind.

Denn v. Schmidt hat bis jetzt

1. weder festzustellen vermocht, daß die charakteristischen Säuren der Korksubstanz im Chloroformextrakte des Korkes als Glyceride enthalten sind,

2. noch in einwandfreier Weise bewiesen, daß die Glyceride dieser Säuren unmittelbar in die in Betracht kommenden unlöslichen und schwer löslichen Umwandlungsprodukte derselben Säuren überzugehen vermögen, was er nun selbst zugibt.[6])

Was v. Schmidt sonst noch in seiner Entgegnung vorbringt, betrifft Umstände von nebensächlicher Bedeutung und ist überdies Punkt für Punkt unrichtig.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 317.
[2]) Monatsh. f. Chem. 1910, S. 347.
[3]) Dies. Journ. [2] 85, 830. [4]) Das. 1. u. 2. Abs. S. 831.
[5]) Monatsh. f. Chem. 1910, S. 853.
[6]) Dies. Journ. [2] 84, 4. Abs. S. 832.

Er nimmt an[1]), ich hätte das Gewagte meiner Schlußfolgerung, daß die Glyceridhypothese falsch sei, gefühlt und mich darum beeilt, den Gegeneinwand zu antizipieren, allerdings, um ihn damit abzutun, daß ich seine Berechtigung nicht anerkenne. Nun, ich glaube meine Gefühle besser zu kennen als mein Gegner. Er wird mir wohl oder übel glauben müssen, wenn ich ihn versichere, daß ich meine Schlußweise stets nicht nur als nicht gewagt, sondern als zwingend richtig empfunden habe. Der von mir als immerhin denkbar hingestellte Gegeneinwand wurde erst nach eingehender Prüfung als unstichhaltig verworfen. Die Gründe, welche hierbei für mich maßgebend waren, habe ich ausdrücklich angegeben. Das vorausgesehene Gegenargument bezieht sich übrigens gar nicht auf die Glyceridhypothese, sondern auf die Nebenfrage, ob der eigentlichen Korksubstanz durch Chloroform Phellonsäureanhydrid entzogen werden könnte, falls dieses darin, umhüllt von der völlig unlöslichen und undurchlässigen Suberinsäuremodifikation, enthalten wäre. Hier war die Angabe v. Schmidts zu berücksichtigen, daß dem Erhitzungsprodukte des rohen Säuregemenges aus der Korksubstanz durch kein wie immer geartetes indifferentes Lösungsmittel etwas entzogen werden konnte.[2]) Ich halte den bezüglichen Versuch für nicht konkludent, weil er mit zu wenig und mit nicht genügend fein verteilter Substanz ausgeführt und nicht analytisch belegt ist. Dann behauptet Herr v. Schmidt, indem er mir gleichzeitig den Vorwurf der Voreiligkeit macht, er habe außer dem von mir erwähnten Versuche aus dem Jahre 1903 einige Jahre später unter Beobachtung aller (?) nötigen Kautelen einen zweiten Versuch durchgeführt, von dem ich nicht die geringste Kenntnis habe. Diesen Versuch hat aber Herr v. Schmidt bis heute der Öffentlichkeit vorenthalten. Angesichts der Wichtigkeit, welche ihm von v. Schmidt beigemessen wird, muß man wohl fragen: warum? Ich behalte mir vor, dieses Experiment zu würdigen, wenn es aus den v. Schmidtschen Geheimakten ans Tageslicht gekommen sein wird.

Es ist unrichtig, daß ich — wie v. Schmidt mit einem

---

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 2. Abs. S. 831.
[2]) Monatsh. f. Chem. 1910, S. 351.

ersichtlichen Gefühl von Befriedigung bemerkt — einen weiteren Einwand gegen das eigentliche Thema seiner Arbeit nicht zu finden vermag. Den Hauptgegenstand meiner Erörterungen bildete die „Glyceridhypothese". Nachdem ich gezeigt, daß gegenwärtig für diese eine tatsächliche Grundlage nicht vorhanden ist, waren weitere Einwände überflüssig.

Was v. Schmidt in seiner Entgegnung über die sog. Polymerisation der Suberinsäure und damit Zusammenhängendes sagt, ist nach keiner Richtung hin ernst zu nehmen. Wer — wie v. Schmidt es tat — von der Umwandlung der Suberinsäure sagt: „hier liegt ohne Zweifel[1]) Polymerisation vor", und dann wenige Zeilen später fortfährt: „Gewiß ist nur, daß diese ähnlich der Eläomargarinsäure des Holzöls bei dem Übergange in die feste Modifikation ihre prozentische Zusammensetzung nicht ändert", darf nicht von „Verdrehung" sprechen, wenn man die Behauptung der Polymerisation der Eläomargarinsäure herausliest, allerdings einer ganz besonderen Abart der Polymerisation. Ich möchte sie die M. v. Schmidtsche nennen. Sie ist nach ihrem Entdecker und einzigen Verfechter dann anzunehmen, wenn sich ein Stoff, über welchen „außer seiner noch nicht einmal sichergestellten empirischen Formel nichts weiter bekannt ist", in einen anderen von gleicher prozentischer Zusammensetzung umwandelt, und ihre Annahme dient nach v. Schmidt in solchen Fällen als Auskunftsmittel, wenn man nicht weiß, wie man sich, „ohne langatmig zu werden, allgemein anders ausdrücken sollte". Es nützt Herrn v. Schmidt nichts, wenn er sich hinter Gilson und Czapek stellt, gegen welche meine Bemerkung über die Polymerisation gleichfalls gerichtet war. Ich bin überzeugt, diese würden, falls sie Anlaß hätten, in der vorliegenden Sache das Wort zu ergreifen, ruhig zugeben, sich im Ausdrucke vergriffen zu haben. Ihr wohlerworbenes wissenschaftliches Ansehen würde durch ein solches Bekenntnis keineswegs geschmälert werden.

Und nun zur Analogie zwischen der Entstehung der Korksubstanz und der Erhärtung des Leinöls, welche behauptet zu haben v. Schmidt ganz bestimmt in Abrede stellt.[2]) Dem

---

[1]) Im Originale nicht mit gesperrter Schrift gedruckt.

[2]) Dies. Journ. [2] 85, 2. Abs. S. 832.

gegenüber zitiere ich daher die Stellen[1]) seiner Abhandlung, die mir die bestrittene Behauptung zu enthalten scheinen. „Unter dem Einflusse von Luft, Licht und vielleicht auch durch Enzymwirkung mußte dann eine partielle Spaltung der Glycerinester eingetreten sein, ähnlich jener, wie wir sie an trocknenden Ölen beobachten. Das Glycerin wurde zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, die Fettsäuren teils polymerisiert, teils in Anhydride verwandelt und dadurch in den unlöslichen Zustand übergeführt." Ferner: „Wie aber bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknetes Leinöl trotz seines anderen Aussehens und einer etwas abweichenden Zusammensetzung im großen und ganzen doch denselben Stoff darstellt wie das durch Erhitzen im Luftstrome erzeugte Produkt, so stimmt auch die regenerierte Korksubstanz rücksichtlich ihrer typischen Bestandteile und aller wesentlichen Eigenschaften mit der in der Natur vorkommenden vollkommen überein." v. Schmidt hat als Beweis der Berechtigung seiner Ableugnung eine Stelle seiner III. Mitteilung[2]) zitiert, welche tatsächlich mit der berührten Analogie nichts zu schaffen hat und von mir auch nicht gemeint war. Man vergleiche mit diesem Tatbestande die von meinem Gegner aufgeworfene Frage: „Wo bleibt hier die untergeschobene Analogie der Entstehung und wie soll man diese Art von Kritik bezeichnen?", deren Beantwortung durch objektive und unterrichtete Beurteiler ich getrost entgegensehen darf.

Ich fand in der Abhandlung v. Schmidts keinerlei Andeutung darüber, daß das rohe Säuregemisch aus der extrahierten Korksubstanz eine krystallinische Beschaffenheit habe. Da von den zähflüssigen Säuren (Suberinsäure) etwa zehnmal so viel vorhanden ist wie von ihren krystallinischen Begleitern, so kann bestenfalls das Gemenge ein Magma mit zurücktretender fester Phase gewesen sein. Das pflegt man gewöhnlich nicht als „krystallinisch" zu bezeichnen, und es ist nicht vorauszusehen, daß nach der vermeintlichen Veresterung mit Glycerin die krystallinische Beschaffenheit stärker hervortreten werde. Ich war daher sachlich berechtigt, die Bezeichnug „krystallinisch" befremdlich zu finden.

---

[1]) III. Mitteilung, Monatsh. f. Chem. 1910, S. 353 u. 355.
[2]) A. a. O. S. 350 u. 351.

Ich darf es nun einer unvoreingenommenen und kundigen Beurteilung unseres, wie ich glaube, bereits entschiedenen wissenschaftlichen Streites überlassen, zu entscheiden, ob ich die Grenze der berechtigten sachlichen Kritik überschritten habe, ob meine Darlegungen ernst oder nach v. Schmidt nur als „Kritik", d. h. eigentlich als etwas ganz Anderes zu nehmen ist, und ob es sich meinerseits um bloße Ausfälle von zweifelhafter Qualität handelt. All diese unüberlegten Angriffe eines in die Enge getriebenen Gegners weise ich auf das entschiedenste zurück. Nicht minder die Darstellung meiner Mitwirkung bei den in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über den Kork, welche sich am Schlusse der hier bekämpften Entgegnung findet. Diesbezüglich wird es mir gestattet sein, vorläufig eine Stelle aus der Abhandlung v. Schmidts: Zur Kenntnis der Korksubstanz, I. Mitteilung[1]), anzuführen: „Wenn ich im nachstehenden letztere Auffassung als die wahrscheinlichere verteidige, so folge ich damit einer Anregung des Herrn Prof. Zeisel, der mir bei der Durchführung[2]) dieser Arbeit mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand. Ich erfülle daher nur eine Pflicht der Dankbarkeit, indem ich an dieser Stelle seiner Unterstützung loyal gedenke."

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremonomethyläther;

von

O. A. Oesterle.

Im 8. und 9. Hefte dieses Journals (1911) haben O. Fischer und H. Gross Mitteilungen über die Chrysophansäure und über das Frangula-Emodin gemacht. Bei dieser Gelegenheit erwähnen sie auch Versuche, welche ich seinerzeit mit Johann[3]) ausgeführt hatte, und die sich auf die Einwirkung von Am-

[1]) Monatsh. f. Chem. 1904, S. 298.

[2]) Auch die Anregung der ganzen Arbeit ging von mir aus. Den gleichen Anspruch halte ich auch bezüglich der II. Mitteilung und der exakteren Hälfte der III. Mitteilung aufrecht.

[3]) Arch. d. Pharm. 248, 497 (1910).

moniak auf Chrysophansäuremonomethyläther bezogen. Fischer und Gross schreiben, daß wir bei diesen Untersuchungen eine Verbindung erhalten haben, welche eine freie Aminogruppe enthält. Sie führen für diese Verbindung eine Formel an, die jedoch in dieser Form nicht von uns aufgestellt worden ist. Möglicherweise ist das Formelbild einem Referate im Chemischen Centralblatt (1911, 2, S. 1596) entnommen und infolge von Schreib- oder Druckfehlern unrichtig wiedergegeben worden.

Um darzutun, daß die Ergebnisse unserer Untersuchungen mit denjenigen von Fischer und Gross nicht im Widerspruch stehen, gestatte ich mir an dieser Stelle auf unsere Versuche kurz zurückzukommen. Das Produkt, welches wir durch Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremethyläther unter Druck (6 Stunden lang bei 140°) erhielten, krystallisiert aus heißem Alkohol in langen, braunroten, glitzernden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 237°—239° liegt. Wir glaubten zuerst die Verbindung als ein Aminomethoxymethylanthrachinon ansprechen zu dürfen und erwarteten durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzen und dadurch zu einem Methoxymethylanthrachinon gelangen zu können. Bei diesen Versuchen ergab sich aber, daß aus der Verbindung stets Chrysophansäuremonomethyläther zurückgebildet wurde. Dieses Ergebnis mußte uns auffallen und von vornherein die Annahme ausschließen, daß Ammoniak den Ersatz der Hydroxylgruppe im Chrysophansäureäther bewirkt. Das Verhalten des vermeintlichen Aminomethoxymethylanthrachinons gegen salpetrige Säure erinnert an dasjenige des v. Pergerschen[1]) 1-2-Diaminoanthrachinons, das nach Scholl und Parthey[2]) die Konstitution eines 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimids besitzt und bei der Einwirkung von Äthylnitrit 1-Oxyanthrachinon liefert. Wir sahen uns daher veranlaßt, die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremonomethyläther so zu deuten, daß nicht die Hydroxylgruppe durch den Aminrest ersetzt wird, sondern daß ein Oxymethoxymethylanthrachinonimid entsteht. Die Tatsache, daß die Verbindung in Alkali nur sehr schwer und anscheinend nicht ohne Zersetzung löslich ist, läßt vermuten, daß der Substanz von den beiden tautomeren For-

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 133 (1878). [2]) Ber. 39, 1203 (1906).

men die chinoide Form zukommt. In der Formulierung ist uns insofern ein Irrtum unterlaufen, als wir der Methoxylgruppe die Stellung 6 zuwiesen und gleichzeitig von der Chrysazinstellung der beiden in der Chrysophansäure enthaltenen Hydroxylgruppen sprachen. Der Fehler ist dadurch zu erklären, daß längere Zeit für die Hydroxyle im Chrysazin die Stellungen 1—8 und 1—6 in Betracht kamen und mir die Arbeit von Frobenius und Hepp[1]), welche das mit Chrysazin nicht identische 1-6-Dioxyanthrachinon darstellten, entgangen war.

Daß in der Chrysophansäure die Hydroxyle sich in Chrysazinstellung befinden, darf als sicher angenommen werden. Aus Aloe-Emodin, einem Dioxyanthrachinonylcarbinol, welches durch Oxydation in Rhein[2]) und durch Reduktion in Chrysophansäure[3]) übergeführt werden kann, habe ich gemeinschaftlich mit Riat[4]) Chrysazin dargestellt. Aus Rhein, das, wie Fischer, Falco und Gross[5]) zeigten, aus Chrysophansäure durch Oxydation gewonnen werden kann, habe ich vor kurzem[6]) ebenfalls Chrysazin erhalten. Untersuchungen, die ich mit Sypkens-Toxopéus[7]) ausgeführt habe und welche fortgesetzt werden, machen es wahrscheinlich, daß auch im Frangula(Rhabarber-)-emodin zwei Hydroxyle die Chrysazinstellung einnehmen.

Die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäure oder deren Äther nicht ein Hydroxyl durch die Aminogruppe ersetzt, sondern ein Imid gebildet wird, ist um so bemerkenswerter, als sich Chrysazin bei der gleichen Behandlung anders verhält. Nach Schrobsdorff[8]) wirkt Ammoniak auf Chrysazin in der Weise ein, daß an Stelle eines Hydroxyls die Aminogruppe tritt. Diese läßt sich durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol durch Wasserstoff ersetzen, so daß Erythrooxyanthrachinon entsteht. Das abweichende Verhalten der beiden die Hydroxyle in 1—8 enthaltenden Verbindungen legt es nahe, der in der Chrysophansäure befindlichen Methylgruppe einen Einfluß zuzuschreiben.

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern.

---

[1]) Ber. 40, 1048 (1907). [2]) Arch. Pharm. 241, 604 (1903).
[3]) Arch. Pharm. 249, 445 (1911). [4]) Das. 247, 416 (1909).
[5]) Dies. Journ. [2] 83, 212 (1911).
[6]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1911, Nr. 46.
[7]) Arch. Pharm. 249, 311 (1911). [8]) Ber. 36, 2936 (1903).

Bemerkungen über die Farbe alkalischer Hydrochinonlösungen und deren Oxydationsprodukte;

von

R. Luther und **A. Leubner.**

Gelegentlich einiger Versuche über die chemische Rolle, welche Natriumsulfit im photographischen Entwicklungsprozeß spielt, wurden einige Erscheinungen beobachtet, die vielleicht für spätere Versuche auf diesem Gebiete von Wichtigkeit sein können.

Versetzt man Chinon mit Alkali, so tritt eine gelbgrüne Farbe auf, welche bald beim Stehen an der Luft dick braunschwarz wird. Durch Zusatz von Natriumsulfit zu Chinon oder dessen alkalischer Lösung erhält man eine intensiv grünblaue Färbung, welche beim Stehen allmählich hellgelb wird. Schüttelt man diese hellgelbe Lösung mit Luft, so wird dieselbe wieder grün, um sich hierauf wieder hellgelb zu färben.

Zerstört man aber vor dem Zusatz des Sulfits die geringen Mengen der durch Lösung des Chinons entstandenen Oxydationsprodukte durch Spuren von $KHSO_3$ oder Hydrochinon, so tritt die grünblaue Farbe nicht mehr auf und man erhält eine braune Lösung.

Durch Variation der Versuchsbedingungen kam man zu dem Schluß, daß diese grünblaue Farbe von der Bildung geringer Mengen eines Alkalisulfitsalzes oder eines Alkalisalzes eines Oxydationsproduktes des Chinons herrührt. Dafür spricht, daß Reduktionsmittel wie $KHSO_3$ oder Hydrochinon die Grünfärbung verhindern.

V. Rothmund[1]) untersuchte die Einwirkung von Aceton auf Alkalisulfite und konnte die Existenz einer Verbindung zwischen Aceton und Sulfit nachweisen. Er fand dabei, daß Aceton + Na_2SO_3 stark alkalisch reagiert. Da auch Chinon ein Keton ist, wurden analoge alkalimetrische Versuche mit

[1]) V. Rothmund, Kais. Akad. d. Wiss. Wien; Math. nat. Kl. B. C. XIV, Abt. II, b. S. 1083.

Chinon + $KHSO_3$ und Chinon + Na_2SO_3 angestellt. Das Auftreten einer alkalischen Reaktion konnte mit Lackmus nicht nachgewiesen werden.

Euler und Bolin[1]) nehmen an, daß die Hydrochinonate gelb gefärbt sind. In Anbetracht der nicht momentanen Neutralisation des Hydrochinons[2]) muß die Salzbildung nach Hantzsch mit einer molekularen Umlagerung Hand in Hand gehen. Ein Farbenunterschied zwischen dem farblosen Hydrochinon und dem nach Euler und Bolin farbigen Hydrochinonat würde damit im Einklang stehen. Indes scheint die Gelbfärbung bei Euler und Bolin durch Bildung von etwas Chinonat bedingt zu sein. Versetzt man nämlich sowohl die K_2CO_3- oder KOH-Lösung, als auch die Hydrochinonlösung mit einer Spur $HNaSO_3$, um einerseits den restlichen Luftsauerstoff, andererseits die beim Lösen des Hydrochinons entstandenen geringen Mengen Chinon zu reduzieren, so müßte, wenn das Hydrochinonat gefärbt wäre, die Farbe, wenn auch nach langem Stehen, gleichmäßig in den Lösungen entstehen. Tatsächlich tritt aber keine Färbung auf, und erst nach längerem Einfluß der Luft färbt sich die Lösung von der Oberfläche aus langsam dunkelbraun. Diese Tatsache spricht für die Existenz ungefärbter Hydrochinonate.

Nach allen diesen Versuchen halten wir es für wahrscheinlich, daß

Hydrochinonat	farblos,
Chinonat	gelb,
Oxychinonat	blaugrün,
Dioxychinonat	rotbraun ist.

Wiss. phot. Institut d. Königl. sächs. technischen Hochschule zu Dresden, Dezember 1911.

---

[1]) Euler u. Bolin, Z. f. physik. Chem. 66, 71 (1909).

[2]) Leubners Dissertation: Beitrag zur Chemie der photographischen Entwickelungsvorgänge. 1911.

Über die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogene;

von

Maximilian P. Schmidt.

Rauchende Salpetersäure spaltet, wie O. Schmidt[1]) fand, die Azofarbstoffe in ihre Komponenten. Die Diazoniumverbindungen, die zum Aufbau der Farbstoffe gedient hatten, werden bei dieser Spaltung unverändert, die Azokomponenten als Nitroderivate wieder erhalten. Zur Erklärung dieser Reaktion stützte sich O. Schmidt auf eine Beobachtung Bambergers.[2]) Dieser hatte bemerkt, daß bei der Behandlung gewisser Azoxyverbindungen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Isodiazoverbindungen entstanden. So hatte Bamberger z. B. aus p-Oxyazoxybenzol Isodiazobenzol erhalten.

O. Schmidt nahm nun an, daß der Azofarbstoff durch die rauchende Salpetersäure zunächst zum entsprechenden Azoxykörper oxydiert wird und dann unter dem weiteren Einfluß der Salpetersäure die schon oben gekennzeichnete Spaltung erleidet.

Tatsächlich gaben p-Oxyazoxyverbindungen bei der Behandlung mit starker Salpetersäure die entsprechenden Diazoniumsalze. Auch zeigte es sich, daß nur Säuren, die zugleich starke Oxydationsmittel sind (Chromsäure, Übermangansäure), eine Spaltung der Azofarbstoffe im erwähnten Sinne herbeiführten. Allerdings wurden hierbei keine Angaben über die Veränderung der angekuppelten Komponenten gemacht. Gestützt wurde die Annahme O. Schmidts noch durch eine Beobachtung Lauths. Lauth[3]) fand nämlich, daß bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure auf Azofarbstoffe neben Chinonen Diazoniumsalze entstanden.

Es hat sich nun gezeigt, daß Chlor, Brom und Unterchlorigsäure ebenfalls eine Spaltung der Azofarbstoffe herbeiführen. So erhält man z. B. bei der Einwirkung von Chlor

---

[1]) Ber. 38, 3201 (1905). [2]) Ber. 33, 1957 (1900).
[3]) Bull. Soc. Chim. [3] 6, 94—98; Ber. 38, 4023.

auf Oxyazobenzol in wäßriger Lösung Benzoldiazoniumchlorid. Die Azokomponente, das Phenol, geht dagegen in ein Chlorderivat, nämlich in das 2,4,6-Trichlorphenol über.

Am besten läßt man Chlor auf eine Paste von Oxyazobenzol einwirken. Bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel bekommt man eine schlechtere Ausbeute an Trichlorphenol, da hierbei das Trichlorphenol einer weiteren Veränderung durch Chlor leichter zugänglich ist. Die Spaltung mittels Chlor ist nun an einer größeren Reihe von Azofarbstoffen untersucht worden. Bei allen hat sich Diazoverbindung durch Kuppeln mit R-Salz nachweisen lassen. Ähnlich wie Chlor verhält sich Brom und Unterchlorigsäure. Hierbei entsteht ebenfalls wieder Diazoniumverbindung neben einem Halogenderivat der Azokomponente. Brom spaltet z. B. Oxyazobenzol in Benzoldiazoniumbromid und 2,4,6-Tribromphenol.

Schließlich wurde noch die Fischersche Diazobenzolsulfonsäure ($C_6H_5N{=}NSO_3Na$) auf ihre Reaktion mit Chlor untersucht. E. Fischer[1]) teilt in seiner Abhandlung über das Phenylhydrazin mit, daß es nicht auf einfache Weise gelingt, das diazobenzolsulfonsaure Kalium in die gewöhnlichen Diazoniumsalze überzuführen. Bei der Einwirkung von Brom auf diazobenzolsulfonsaures Kalium bekam er Tribromphenol.

Es hat sich nun ergeben, daß das diazobenzolsulfonsaure Kalium bei der Behandlung mit Chlor, Brom oder Unterchlorigsäure in der Kälte zunächst die gewöhnlichen Benzoldiazoniumsalze gibt. Demnach ist das Tribromphenol, das Fischer erhalten hat, wahrscheinlich nach folgendem Schema als ein tertiäres Produkt aufzufassen:

$$C_6H_5N{=}N.SO_3K \rightarrow \underset{Br}{C_6H_5N{\equiv}N} \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow C_6H_2Br_3OH.$$

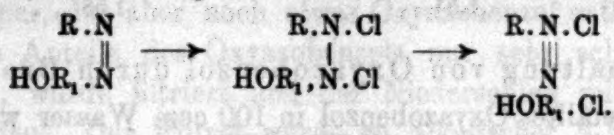
Die farbige Beschaffenheit des Fischerschen Salzes hat schon Hantzsch[2]) veranlaßt, einen azoähnlichen Bau anzunehmen. Das Verhalten gegen Halogene (Cl, Br) steht damit im Einklang und spricht dafür, das diazobenzolsulfonsaure Kalium, wie Paal[3]) vorgeschlagen hat, als azobenzolsulfonsaures Kalium zu bezeichnen.

Was den Reaktionsverlauf der Spaltung von Azofarb-

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 74.
[2]) Hantzsch, Ber. 30, 88. [3]) Paal, Ber. 27, 1242.

stoffen durch Halogene betrifft, so liegt es nahe, einen analogen Vorgang, wie ihn O. Schmidt bei der Aufspaltung durch Salpetersäure wahrscheinlich gemacht hat, zu vermuten. So verständlich eine Oxydation des Azokörpers zum Azoxykörper erscheint, so kann man sich doch nur ein undeutliches Bild von der folgenden Spaltung machen.

Vielleicht verläuft die Reaktion in der Weise, daß zunächst je ein Chloratom unter Lösung der Doppelbindung an je ein Stickstoffatom angelagert wird, und dann unter Wanderung eines Chloratoms zum Kohlenstoff der Azokomponente die Spaltung eintritt, wie es folgendes Schema veranschaulichen möge:



Experimentelles.

Spaltung von Oxyazobenzol durch Chlor.

In eine Paste, die in 200 ccm Wasser 20 g gefälltes Oxyazobenzol enthielt, wurde unter Eiskühlung ein nicht zu rascher Chlorstrom eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit konnte durch Kombination mit β-Naphthol-3,6-disulfonsäure (R-Salz) Diazoverbindung nachgewiesen werden. Die Flüssigkeit wurde heller und nach ca. $^1/_2$ Stunde war kein Oxyazobenzol mehr zu erkennen. Es war ein halbfester, gelblich weißer Körper entstanden. Unter dem Mikroskop konnte man neben einem Öl farblose Nadeln erkennen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis durch R-Salz keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen war. Das fast farblose Filtrat, welches durch Einblasen von Luft vom Chlor befreit worden war, wurde zu alkalischer β-Naphthollösung gegeben. Es entstand Anilindiazo-β-Naphthol, das durch Vergleich mit dem Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin und β-Naphthol identifiziert wurde. Die Ausbeute an ausgewaschenem und getrocknetem Farbstoff betrug 24 g = 96 % der Theorie.

Das abgesaugte, phenolartig riechende Produkt wurde mit Wasserdampf behandelt. Es gingen ca. 15 g = 75 % eines gelblichen Körpers über. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle zeigte er den Smp. 67°—68°

des 2,4,6-Trichlorphenols. Um die noch anhaftende schwache Gelbfärbung zu beseitigen, wurde das Trichlorphenol in verdünnter Natronlauge aufgenommen, in der Kälte mit Tierkohle behandelt und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Aus Ligroin nochmals umkrystallisiert, wurden weiße Nadeln vom Smp. 67°—68° erhalten, die identisch mit dem aus Phenol und Chlor dargestellten Trichlorphenol waren. Zum Überfluß wurde noch eine Verbrennung ausgeführt.

0,1278 g gaben 0,1717 g CO_2 und 0,0181 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_3OCl_3$ (197):	Gef.:
C	36,45	36,64 %
H	1,51	1,58 „ .

Spaltung von Oxyazobenzol durch Brom.

5 g gefälltes Oxyazobenzol in 100 ccm Wasser wurden mit 12,5 g Br (6 Br) unter Kühlung und kräftigem Schütteln versetzt. Der Niederschlag wurde heller und ballte sich zusammen. Nach zweistündigem Stehen und öfterem Umschütteln war das Brom noch schwach zu riechen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit R-Salz keine Rotfärbung mehr gab. Die vereinigten Filtrate wurden zu alkalischer β-Naphthollösung gegeben. Es entstand Anilindiazo-β-Naphthol, das durch Schmelzpunkt und Vergleich mit dem Azofarbstoff aus diazotiertem Anilin und β-Naphthol erkannt wurde. Die Ausbeute an gewaschenem und getrocknetem Anilindiazo-β-Naphthol betrug 3,1 g.

Der abgesaugte gelbe Niederschlag wurde mit Wasserdampf behandelt. Es gingen 2,8 g eines gelblichen Körpers über. Im Wasserdampfdestillat konnte durch Farbreaktion noch Oxyazobenzol nachgewiesen werden. Zur Reinigung wurde das überdestillierte Produkt in verdünnter Natronlauge gelöst und in der Kälte mit Tierkohle behandelt. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der fast weiße Niederschlag gab nach dem Trocknen auf Ton aus Ligroin glänzende weiße Nadeln, die den Schmelzpunkt 92° des 2,4,6-Tribromphenols zeigten.

0,1867 g gaben 0,1493 g CO_2 und 0,0205 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_3Br_3O$ (331):	Gef.:
C	21,75	21,80 %
H	0,9	1,22 „ .

Spaltung des Oxyazobenzols durch Unterchlorigsäure.

30 g Oxyazobenzol wurden, um es möglichst fein zu erhalten, in der gerade nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und unter Rühren mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Hierzu wurden noch 75 g konz. Schwefelsäure in 200 ccm Wasser gegeben und das Ganze auf ca. 600 ccm verdünnt. Dann wurde durch Einwerfen von Eis und äußere Eiskühlung die Temperatur auf 0° gebracht. Nachdem man innerhalb $2^1/_2$ Stunden 450 ccm einer 8prozent. Unterchlorigsäurelösung (ca. 5 Mol.) hatte zufließen lassen, entstand ein halbfester gelblicher Körper, der aber noch etwas Oxyazobenzol enthielt. Da die letzten Anteile des Oxyazobenzols nur sehr schwer verschwanden, wurde filtriert und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde zu alkalischer β-Naphtholllösung gegeben. Es entstand reichlich Anilindiazo-β-Naphthol, das durch Vergleich mit dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Azofarbstoff identifiziert wurde.

Der Filterrückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen ca. 10 g eines noch gelblich gefärbten Körpers über, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Smp. 67°—68° des 2,4,6-Trichlorphenols zeigte.

0,1391 g gaben 0,1853 g CO_2 und 0,0238 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_3OCl_3$ (198):	Gef.:
C	36,45	36,33 %
H	1,51	1,91 „

Einwirkung von Chlor auf diazobenzolsulfonsaures Kalium.

1 g diazobenzolsulfonsaures Kalium, das nach der Angabe von E. Fischer dargestellt worden war, wurde in ca. 75 ccm Wasser gelöst. Hierauf wurde unter Einwerfen von etwas Eis ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Die schwach gelbe Lösung wurde farblos und nach ca. $^1/_2$ Stunde die Reaktion als beendet angesehen. Zur Verdrängung des Chlors wurde zunächst Luft durch die leicht getrübte Flüssigkeit, die den Geruch des Trichlorphenols zeigte, gesaugt und dann die geringe Trübung durch Filtrieren beseitigt. Das Filtrat wurde zu einer alkalischen β-Naphthollösung gegeben. Es entstand in fast

theoretischer Ausbeute Anilindiazo-β-Naphthol, das durch seinen Smp. 131° und durch Vergleich mit dem Farbstoff aus diazotiertem Anilin und β-Naphthol erkannt wurde.

Reagenzglasversuche.

Es wurde so verfahren, daß in die wäßrige Lösung resp. Suspension der betreffenden Farbstoffe Chlor eingeleitet wurde. Nach dem Filtrieren wurde das überschüssige Chlor durch Einleiten von Luft vertrieben und die klare Lösung, welche die Diazoverbindung enthielt, zu sodaalkalischer β-Naphthol-3, 6-disulfonsäure (R-Salz) gegeben. Der entstehende Azofarbstoff wurde dann mit dem auf die gewöhnliche Art und Weise hergestellten verglichen.

Es wurden durch Chlor aufgespalten:

1. Orange II (Sulfanilsäure-diazo-β-Naphthol).
2. Anilin-diazo-α-Naphthol.
3. α-Naphthylamin-diazo-β-Naphthol.
4. Anilin-diazo-Salicylsäure.
5. Azobordeaux (α-Naphthylamin-diazo-α-Naphthol-4,8-disulfonsäure).
6. Doppeltbrillantscharlach (2,6-Naphthylaminsulfonsäure-diazo-1,4-Naphtholsulfonsäure).
7. Alizaringelb GG (m-Nitranilin-diazo-Salicylsäure).
8. Ponceau 2 G (Anilin-diazo-β-Naphthol-3,6-disulfonsäure).
9. Tartrazin (Kondensationsprodukt aus Dioxyweinsäure [1 Mol.] + Phenylhydrazinsulfonsäure [2 Mol.]).
10. Pyramidolbraun BG (Benzidin-tetrazo-Resorcin).
11. Helianthin (Sulfanilsäure-diazo-Dimethylanilin).

Die vorliegende Arbeit wurde im Wint.-Sem. 1908—09 im farbenchemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Über Resorcinbenzein und Fluorescein;

von

Hans von Liebig.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

(Schluss.)

Experimenteller Teil.

Abschnitt 1. Resorcinbenzein.

100 g Benzoesäure oder Benzosäureanhydrid, 220 g Resorcin, 60 g Zinkchlorid werden 8—10 Stunden lang im Ölbad auf 180°—210° erhitzt. Das Zinkchlorid löst sich zunächst klar auf; erst dann beginnt die Dunkelfärbung. Zwei Schmelzen werden noch heiß in 2—3 l Wasser (Porzellanschale!) gegossen und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoesäure von der zähflüssigen schwarzen Masse mit dem Wasser abgeschwemmt; der Rückstand wird noch 2—3 mal in der gleichen Weise mit Wasser behandelt. Dann wird er, am besten in einem hartwandigen Literstutzen, mit $^1/_2$ l kaltem Alkohol übergossen, hie und da umgerührt, und stehen gelassen, bis die Masse größtenteils zu Pulver zerfallen ist. Das Pulver wird abgesaugt, und noch 2—3 mal mit $^1/_2$ l kaltem Alkohol stehen gelassen; der Alkohol darf zuletzt nur mehr schwach braunrot gefärbt sein.

Dioxybenzophenon-γ-Resorcinbenzein.

Der Rückstand besteht aus hellbräunlichen, wetzsteinförmigen Blättchen vom Smp. 243°—244° und der Zusammensetzung $(C_{19}H_{12}O_3)_2 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$.

0,1068 g gaben 0,2965 g CO_2 und 0,0444 g H_2O.
0,1452 g gaben 0,4447 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1344 g gaben 0,3740 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1457 g gaben 0,4046 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

	Ber. für $C_{51}H_{36}O_{10}$:	Gef.:			
C	75,74	75,71 [1])	76,01 [2])	75,89 [3])	75,53 % [4])
H	4,45	4,61	4,51	4,56	4,43 „ .

Cohn-Doebnersches Dioxybenzophenonresorcinbenzein.

10 g der obigen Verbindung werden mit $^1/_2$ l Alkohol gekocht, nach dem Erkalten wird das Filtrat mit 50 ccm Eisessig versetzt und bis auf ungefähr 150 ccm eingeengt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Stehen bräunliche Blättchen mit silbergrauem Glanze aus; nötigenfalls kann etwas Wasser zugesetzt werden. Zusammensetzung: $C_{19}H_{12}O_3 + C_{13}H_{10}O_3 + CH_3.COOH$.

0,1316 g gaben 0,3501 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{26}O_8$:	Gef.:
C	72,59	72,56 %
H	4,62	4,97 „ .

γ-Resorcinbenzein.

10 g Dioxybenzophenon-γ-resorcinbenzein werden in $^1/_2$ l Alkohol unter Einleiten von Ammoniak gelöst und das Ammoniak auf dem Wasserbad am Rückflußkühler verjagt. Die ausgeschiedenen braunroten Blättchen von blauem Glanz werden 1—2 mal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Zusammensetzung exsiccatortrocken: $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + 2H_2O + C_2H_5OH$.

0,1009 g gaben 0,2806 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.
0,1166 g gaben 0,3253 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

	Ber. für $C_{78}H_{58}O_{15}$:	Gef.:	
C	75,85	75,84	76,08 %
H	4,70	4,90	4,97 „ .

Auf dem Wasserbad verliert die Substanz ein Mol. Wasser.
$(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O + C_2H_5OH$.

0,1232 g gaben 0,3474 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1337 g gaben 0,3773 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.

	Ber. für $C_{78}H_{56}O_{14}$:	Gef.:	
C	76,97	76,90	76,96 %
H	4,60	4,51	4,57 „ .

---

[1]) Aus Benzoesäure, exsiccatortrocken.
[2]) Aus Benzoesäureanhydrid, ebenso.
[3]) Aus Benzoesäure, bei 140° getrocknet.
[4]) Aus Benzoesäureanhydrid, ebenso.

Bei 140° getrocknet, verliert der Körper den Alkohol.

$(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O$.

0,1542 g gaben 0,4426 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
0,1217 g gaben 0,3476 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.
0,4595 g verloren bei 140° 0,0233 g.
0,2881 g verloren bei 140° 0,0154 g.

	Ber. für $C_{76}H_{50}O_{12}$:	Gef.:	
C	77,94	78,28	77,88 %
H	4,27	4,51	4,36 „
$C_2H_5OH + H_2O$	5,18	5,17	5,34 „ .

Bei 240° wird auch das letzte Wasser abgespalten.

0,1039 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0373 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$:	Gef.:
C	79,16	79,50 %
H	4,16	3,99 „ .

γ-Resorcinbenzein aus 3,6-Dioxyphenylxanthen.

5 g 3,6-Dioxyphenylxanthen werden mit 25 g Bleisuperoxyd, 70 ccm Alkohol und 15 ccm starkem, wäßrigem Ammoniak eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, nochmals 10 ccm Ammoniak und etwas Alkohol zugegeben, aufgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Verjagen des Ammoniaks γ-Resorcinbenzein ab.

0,1907 g gaben 0,5863 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

	Ber. (wasserbadtrocken) für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O + C_2H_5OH$:	Gef.:
C	76,97	76,69 %
H	4,69	4,80 „ .

γ-Resorcinbenzein aus α- und β-Resorcinbenzein.

10 g α,β-Resorcinbenzeingemisch werden in 1 l stark verdünntem Ammoniak gelöst und 5 ccm 30prozent. Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Nach 12 Stunden wird mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag zweimal mit $^1/_2$ l Alkohol gekocht. Das Ungelöste wird im Soxhletapparat mit Alkohol ausgezogen; die ausgeschiedenen Krystalle werden einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Braunrote Blättchen mit blauem Glanz.

0,1409 g gaben 0,4019 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

	Ber. (bei 140° getrocknet) für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O$:	Gef.:
C	77,94	77,79 %
H	4,27	4,21 „ .

α-Resorcinbenzein aus γ-Resorcinbenzein.

Das nach der früher angegebenen Vorschrift[1]) erhaltene Chlorhydrat wird durch Ammoniak zerlegt und die Base nach dem Trocknen auf dem Wasserbad aus einem Gemisch von $^4/_5$ Alkohol und $^1/_5$ Benzol umkrystallisiert.

0,1094 g gaben 0,3190 g CO_2 und 0,0429 g H_2O.

	Ber. für (bei 140° getrocknet) $C_{19}H_{14}O_2$:	Gef.:
C	79,16	79,5 %
H	4,16	4,3 „ .

Benzotrichloridsynthese des Resorcinbenzeins.

100 g Resorcin werden mit 80 g käuflichem Benzotrichlorid in einer im Ölbad hängenden Emailschale erhitzt. Gegen 110° beginnt die Reaktion, wird alsbald sehr heftig und ist nach etwa 5 Minuten, während welcher man unter Umrühren mit einem Glasstab die Temperatur auf 140°—150° steigen läßt, beendet. Die krümlig halbweiche Masse wird dann herausgehoben und in eine Schale mit 2—3 l Wasser eingetragen. Die Emailschale im Ölbad kann sofort wieder mit einer neuen Portion beschickt werden, wenn die Temperatur bis 100° gesunken ist.

Die mit Wasser 2—3 mal erwärmte Masse aus vier Darstellungen wird nach dem Erkalten mit 1 l Alkohol erwärmt und stehen gelassen, bis die Masse zu einem Pulver zerfallen ist. Dieses Pulver wird im Soxhletapparat mit $^3/_4$ l Alkohol extrahiert, bis der Alkohol nicht mehr bräunlich, sondern hell rotgelb gefärbt abläuft. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt; die Lösung wird mit 10—20 ccm starkem Ammoniak versetzt und das Ammoniak verjagt. Im Soxhletapparat bleiben ungelöst etwa 80—90 g; aus der alkoholischen Lösung krystallisieren etwa 50—60 g; aus der ammoniakalischen 30—40 g. Alle drei Portionen sind gleich zusammengesetzt; sie enthalten 75 % eines Gemenges von α- und β-Resorcinbenzein und 25 % eines Gemenges von γ-Resorcinbenzein mit Dioxybenzophenonverbindungen des γ-Resorcinbenzeins. Zu ihrer Trennung behandelt man sie am besten nach der Kehrmannschen Vorschrift.[2]) 40 g

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 540 (1908).
[2]) Ber. 42, 873 (1909).

werden in 200 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken 25 ccm rauchende Salzsäure zugefügt. Das abgeschiedene Chlorid wird nach dem Erkalten abgesaugt, durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbad zerlegt; die Base wird dann nochmals auf die gleiche Weise in das Chlorid und wieder in die Base verwandelt; sie ist dann für die Darstellung der Derivate genügend rein. Der so erhaltene Rohstoff wird im folgenden mit α,β-Resorcinbenzein bezeichnet.

γ-Resorcinbenzein.

Die dunkelbraunen, salzsauren alkoholischen Filtrate werden mit Wasser und Ammoniak versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol verrührt, das Ungelöste mit ammoniakalischem Alkohol gelöst, das Ammoniak verjagt und das Ausgeschiedene aus Alkohol umkrystallisiert. Braunrote Blättchen mit blauem Glanze.

0,1266 g (wasserbadtrocken) gaben 0,3557 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O + C_2H_5OH$:	Gef.:
C	76,97	76,62 %
H	4,60	4,99 „ .

α-Resorcinbenzein.

10 g α,β-Resorcinbenzein (auf dem Wasserbad getrocknet) werden mit einer Mischung von 400 ccm Alkohol und 100 ccm Benzol gekocht und kochend filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich die Alkoholverbindung $C_{19}H_{12}O_3 + C_2H_5.OH$ des α-Resorcinbenzeins in hellroten Nadeln oder Blättchen ab. Smp. 333°. Will man bessere Ausbeute erzielen, muß man zuerst einige Stunden lang bei 240°—250° trocknen.

0,1637 g gaben 0,4528 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
0,1744 g gaben 0,4833 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

	Ber. für (exsiccatortrocken) $C_{21}H_{18}O_4 = C_{19}H_{12}O_3 + C_2H_5.OH$:	Gef.:	
C	75,44	75,93	75,57 %
H	5,32	5,19	5,37 „ .

Bei 140°—150° verliert die Verbindung den Alkohol.

0,1112 g gaben 0,3227 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.
0,1083 g gaben 0,3149 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

0,4749 g verloren bei 140° 0,0620 g.
0,2680 g verloren bei 140° 0,0350 g.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$:	Gef.:	
C	79,16	79,14	79,29 %
H	4,16	4,36	4,57 „
$C_2H_5.OH$	13,47	13,05	13,05 „ .

Alkoholverbindung des β-Resorcinbenzeins.

Dreimal, wie oben angegeben, mit Alkohol-Benzolgemisch gekochtes und nicht gelöstes α, β-Resorcinbenzein wird mit $^1/_2$ l Alkohol gekocht und kochend filtriert. Rote, etwas dunklere Nadeln oder Blättchen als das α-Resorcinbenzein.

0,1129 g gaben 0,3118 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.
0,1044 g gaben 0,2880 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + 3\,C_2H_5.OH$:	Gef.:	
C	75,44	75,32	75,23 %
H	5,32	5,22	5,15 „ .

Durch Erhitzen bei 140° werden nur 2 Mol. Alkohol entfernt.
0,1436 g gaben 0,4112 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
0,1743 g gaben 0,5001 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.
0,3530 g verloren bei 140° 0,0372 g.
0,4986 g verloren bei 140° 0,0530 g.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + C_2H_5.OH$:	Gef.:	
C	77,80	78,09	78,25 %
H	4,61	4,34	4,44 „
$2\,C_2H_5.OH$	10,89	10,55	10,62 „ .

Alkohol-Wasserverbindung des β-Resorcinbenzeins.

10 g α, β-Resorcinbenzein werden in 300 ccm Alkohol durch Einleiten von Ammoniak gelöst und das Ammoniak am Rückflußkühler verjagt. Rote Blättchen. Statt von dem α, β-Resorcinbenzein kann man auch direkt von dem in Alkohol ungelösten Extraktionsrückstand ausgehen und zweimal mit alkoholischem Ammoniak behandeln.

0,1626 g gaben 0,4477 g CO_2 und 0,0706 g H_2O.
0,1237 g gaben 0,3413 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + H_2O + 2\,C_2H_5.OH$:	Gef.:	
C	75,15	75,09	75,24 %
H	5,13	4,82	5,22 „ .

Bei 140° getrocknet, verliert der Körper ein Molekül Alkohol und das Wasser.

2,1877 g verloren bei 140° 0,145 g.
0,9888 g verloren bei 140° 0,0666 g.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + C_2H_5OH$:	Gef.:	
C	77,80	77,83	78,07 %
H	4,61	4,78	4,47 „
$C_2H_5.OH + H_2O$	6,56	6,62	6,73 „ .

Bei 240° wird auch das letzte Molekül Alkohol abgespalten.
0,1047 g gaben 0,3054 g CO_2 und 0,041 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$:	Gef.:
C	79,16	79,5 %
H	4,16	4,4 „ .

β-Resorcinbenzein aus 2,4-Dioxybenzophenon und Resorcin.

Dioxybenzophenon wird in der gleichen Weise wie Benzoesäure mit Resorcin und Zinkchlorid zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird dann weiter wie die Benzotrichloridschmelze behandelt.

0,1192 g gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0465 g H_2O.
0,1084 g gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,5619 g verloren bei 140° 0,0608 g.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_3 + C_2H_5.OH$ (bei 140° getrocknet):	Gef.:	
C	77,80	77,69 [1])	77,51 % [2])
H	4,61	4,33	4,30 „
$2C_2H_5.OH$	10,89	10,82	— „ .

α,β,γ-Resorcinbenzeinhydrat.

Löst man α- oder β- oder γ-Resorcinbenzein in nicht zu viel verdünntem wäßrigem Ammoniak und versetzt warm vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, so scheidet sich das entsprechende Hydrat krystallinisch aus, das in allen drei Fällen die gleiche Zusammensetzung hat.

0,1092 g gaben 0,2980 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.
0,1391 g gaben 0,3804 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,1236 g gaben 0,3377 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3 + H_2O)x$:	Gef.:		
C	74,50	74,42	74,58	74,51 %
H	4,57	4,54	4,63	4,71 „ .

[1]) Über Chlorid und Alkohol.
[2]) Über alkoholisches Ammoniak.

Verarbeitung des in kaltem Alkohol Gelösten.

Die in kaltem Alkohol gelösten oder beim Erkalten der warmen Alkohollösungen gelöst gebliebenen Anteile der Benzoesäure- oder Benzotrichloridschmelze werden stark eingeengt; vom Ausgeschiedenen wird abfiltriert, das Filtrat mit der gleichen Menge Eisessig versetzt, aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert, und in warme, verdünnte Salzsäure (Porzellanschale ungef. 2 l) eingerührt und auf dem Wasserbad einige Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung abgegossen, der Rückstand zweimal mit verdünntem Ammoniak erwärmt und verrührt und das Ammoniak auf dem Wasserbad so weit verjagt, daß noch ein schwacher Geruch bestehen bleibt. Das Nichtgelöste wird nun mit 1 l Alkohol schwach erwärmt, von Ungelöstem abfiltriert, auf 250 ccm eingeengt, nach dem Erkalten wieder abfiltriert und im Rundkolben der Alkohol bis zur Trockne verjagt. Die aus Alkohol abgeschiedenen und ungelösten Anteile können über das Chlorid zu Resorcinbenzein verarbeitet werden. Der Rundkolbenrückstand wird zunächst mit 700 ccm, dann noch zweimal mit je 250 ccm Benzol am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht, das Benzol nach genügendem Abkühlen von der Schmiere durch ein Filter abgegossen. Die vereinigten Benzollösungen werden nach 24stündigem Stehen nochmals filtriert und 1000 ccm Benzol davon abdestilliert. Nach längerem Stehen krystallisiert fast reines 2,4-Dioxybenzophenon aus. Durch Einengen können noch weitere Mengen gewonnen werden; die letzte Mutterlauge enthält neben Dioxybenzophenon noch etwas Benzoesäure.

2,4-Dioxybenzophenon (Benzoresorcin).[1])

Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, das auf dem Wasserbad weggeht. Die heiße wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett; dadurch ist die Verunreinigung der Resorcinbenzeine mit Benzoresorcin leicht nachweisbar. Smp. 147°. Der früher als Verbindung $C_{38}H_{30}O_9$ beschriebene Körper[2]) ist 2,4-Dioxybenzophenon.

---

[1]) Doebner, Ann. Chem. 210, 256 (1881); Em. Fischer, das. 371, 303 (1910); Kauffmann, Dannwitz, Ber. 43, 1208 (1910); A. v. Baeyer, Ann. Chem. 372, 86 (1910).

[2]) Dies. Journ. [2] 78, 540 (1908).

0,1062 g gaben 0,2831 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$:	Gef.:
C	72,89	72,70 %
H	4,67	4,62 „ .

2,4-Diacetoxybenzophenon.

2,4-Dioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, Lösung in Wasser gegossen, Niederschlag in Äther aufgenommen, mit Wasser durchgeschüttelt, über Alkohol verdunstet. Große, dreikantige Prismen, häufig mit Briefhüllenzeichnung. Smp. 78°.

0,1576 g gaben 0,3970 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_8O_3(OC.CH_3)_2$:	Gef.:
C	68,45	68,76 %
H	4,69	4,94 „ .

Verbindung $C_{19}H_{12}O_3 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$.

Der mit Benzol ausgekochte Rückstand (s. o.) wird bei 140°—150° getrocknet und mit 400 ccm Alkohol kalt behandelt. Die Lösung wird auf 100—150 ccm eingeengt, bis zu einem Liter mit Äther aufgefüllt und verrührt. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit $^1/_2$ l Petroläther im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich unten eine dunkle Schicht ab, die abgelassen und bei 140° getrocknet wird. Enthält der Rückstand noch Asche, so muß wiederholt in kaltem Alkohol gelöst und mit Äther der aschehaltige Bestandteil ausgefällt werden. Die Alkohollösungen hinterlassen den Körper manchmal als grünschwarzes, samtiges Pulver, öfters als glänzenden schwarzen Lack. In Alkali mit tief dunkelbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz löslich; die Lösungen färben viel stärker, als die Lösungen der Resorcinbenzeine. Durch Kochen mit Alkali oder starken Säuren wird Dioxybenzophenon abgespalten, Oxoniumsalze konnten nicht erhalten werden.

0,1501 g gaben 0,4059 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
0,1176 g gaben 0,3181 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3 + H_2O + C_{13}H_{10}O_3$ (bei 140°—150° getrocknet):	Gef.:	
C	73,84	73,75	73,77 %
H	4,61	4,73	4,61 „ .

δ-Resorcinbenzein, $C_{19}H_{14}O_4$.

50 g Benzoesäure, 100 g Resorcin, 25 g Zinkchlorid werden 4 Stunden lang im Metallbade auf 250°—260° erhitzt. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten in Anilin kochend gelöst; beim Erkalten scheidet sich eine Chlorzinkverbindung des Anilins in Nadeln ab. Die Lösung wird in Wasser gegossen und das Anilin weggekocht. Der Rückstand wird zerrieben und mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak und Wasser ausgekocht. Zur Analyse werden 5 g in 100 ccm Essigsäureanhydrid, dem 2—4 ccm reine Schwefelsäure zugefügt werden, auf dem Wasserbade gelöst und die Lösung durch ein Filter in 1 l Wasser gegossen. Der Körper scheidet sich dabei als violett-braunroter, fein krystallinischer Niederschlag aus. Eine Acetylierung findet dabei nicht statt; wenn man das Anhydrid durch Eisessig ersetzt, wobei eine Acetylierung nicht stattfindet, wie vergleichende Versuche mit den anderen Resorcinbenzeinen ergaben, erhält man den gleichen Körper. Der Körper verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. In allen üblichen Lösungsmitteln außer Anilin und Nitrobenzol fast unlöslich. In Alkalien und Säuren sehr schwer löslich; auch kochende alkoholische Kalilauge und Salzsäure nimmt sehr wenig auf. Abkömmlinge waren daher nicht zu erhalten. Mischt man den Körper mit α,β-Resorcinbenzein und extrahiert im Soxhletapparat mit Alkohol, so scheiden sich aus der Lösung beim Einengen dunkelrote, manchmal prachtvoll kupferglänzende Blättchen aus, die aber nur angefärbtes α,β-Resorcinbenzein sind.

0,1115 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
0,1274 g gaben 0,3466 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3 + H_2O)x$?	Gef.:	
C	74,50	74,23	74,19%
H	4,57	4,48	4,32 „ .

Diacetylresorcinbenzein.

10 g Resorcinbenzein werden in 100 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschwemmt. Auf Zusatz von 4 ccm starker Schwefelsäure löst sich alles auf. Die Lösung wird kalt 12 Stunden lang stehen gelassen, dann in 1 l Wasser gegossen und stehen gelassen, bis die ausgeschiedene Masse erstarrt ist. Dann wird abgesaugt,

der Rückstand in Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser durchgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterläßt der Äther feine weiße Blättchen, die Äther enthalten und bei derselben Temperatur 171° schmelzen wie das ätherfreie 2,4-Diacetoxyphenylxanthanol. Der Äther geht auf dem Wasserbade fort; im Exsiccator ist die Ätherverbindung beständig. Aus Benzol Nädelchen; aus Essigester Büschel gestreckter rechteckiger Blättchen vom Smp. 171°.

0,1327 g gaben 0,3385 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.
0,1176 g gaben 0,3013 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,8229 g verloren bei 105°—110° 0,1384 g.

	Ber. für $C_6H_5.C.OH.(C_6H_3.OOC.CH_3)_2O + C_4H_{10}O$:	Gef.:	
C	69,82	69,56	69,84%
H	6,03	6,02	6,46 „
$C_4H_{10}O$	15,94	15,85	— „ .

0,1309 g gaben 0,3407 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.
0,1449 g gaben 0,3776 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

	Ber. für (bei 140° getrocknet) $C_6H_5.C.OH(C_6H_3.OOC.CH_3)_2O$:	Gef.:	
C	70,76	70,98	71,07%
H	4,61	4,77	4,84 „ .

Beim Lösen in Methylalkohol wird unter Wasseraustritt ein Molekül Methylalkohol aufgenommen; offenbar wird das Carbinolhydroxyl methyliert. Weiße Blättchen. Smp. 122°.

0,1207 g gaben 0,3172 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,1714 g gaben 0,4499 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_5.C.OCH_3(C_6H_3.OOC.CH_3)_2O$:	Gef.:	
C	71,28	71,67	71,53%
H	4,95	5,44	5,24 „ .

Erhitzt man die Verbindung über den Schmelzpunkt, so schmilzt die glasig erstarrte Masse bei 69°—70°, ohne ihre Zusammensetzung geändert zu haben.

Beim Lösen in Alkohol wird Alkohol aufgenommen. Farblose Prismen. Smp. 147°.

0,1301 g gaben 0,3422 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.
0,1000 g gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
0,1719 g gaben 0,4548 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_5.C.OC_2H_5.(C_6H_3.OOC.CH_3)_2O$:	Gef.:		
C	71,77	71,73	71,80	72,15%
H	5,26	5,57	5,55	5,49 „ .

Über den Schmelzpunkt erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 79°—80°.

Beim Lösen in Methyl- bzw. Äthylalkohol liefern die Verbindungen wieder die ursprünglichen Verbindungen vom Smp. 122° bzw. 147° zurück. Krystallisiert man aus Essigester aus so steigt der Schmelzpunkt um 3°—4°. Gegen 215° tritt lebhafte Zersetzung unter Rotfärbung ein.

Monoacetylresorcinbenzein.

Wie bei der Diacetylverbindung, aber 30 ccm Eisessig, 70 ccm Essigsäureanhydrid und nur 2 ccm starke Schwefelsäure. Nach 12 Stunden hat sich viel gelbes Sulfat abgeschieden. Ein Teil des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes geht nicht in Äther. Dieser ungelöste Teil und die aus dem Sulfat mit Ammoniak und Essigsäure erhaltene Base wird zuerst mit kaltem Alkohol behandelt, das Ungelöste mit Essigester gekocht. Der Essigesterrückstand (nach dem Abdampfen des Essigesters) wird mit Benzol gekocht, das Benzol in der Kälte der Verdunstung überlassen und der Rückstand kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen gelassen. Das Ungelöste wird nochmals in kochendem Benzol gelöst. Krystallisiert aus Benzol in zwei Formen, kleinen, benzolhaltigen gelben Nädelchen, die das Benzol schon im Exsiccator, schnell auf dem Wasserbade verlieren, und schönen, kleinen, gelbroten Prismen. Smp. 197°. In Alkalien etwas löslich mit blauroter Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Die Benzol- und Essigesterlösungen zeigen schwach rote Fluorescenz.

0,1622 g gaben 0,4558 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

Ber. für $C_6H_5.C=\begin{pmatrix}C_6H_3=O\\C_6H_3.OOC.CH_3\end{pmatrix}O$:		Gef.:
C	76,36	76,63 %
H	4,24	4,48 „ .

Ein nach der gleichen Methode hergestelltes Rohprodukt lieferte einmal aus der ätherischen Lösung zunächst schöne, farblose, wetzsteinähnliche Blättchen, die von den später ausschießenden Prismen der Diacetylverbindung durch Behandlung mit kaltem Benzol, in welchem sich die neue Verbindung viel schwerer löst, leicht zu trennen waren. Smp. 198°. Der Zusammensetzung nach liegt eine dimolekulare Verbindung vor.

0,1612 g gaben 0,4474 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_4 + C_{21}H_{14}O_4 = C_{40}H_{28}O_8$:	Gef.:
C	75,47	75,69 %
H	4,40	4,65 „ .

Monomethylresorcinbenzein.

10 g Resorcinbenzein werden mit 60 ccm 10—15prozent. Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten mit 20 g Dimethylsulfat etwas durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird mit Wasser verdünnt, nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser erwärmt und nochmals abgesaugt. Der Rückstand wird dann zweimal mit etwa 250 ccm Äther geschüttelt, das Ungelöste mit Benzol gekocht. Aus dem Benzol krystallisiert benzolhaltiges Monomethylresorcinbenzein in roten Drusen aus. Der Äther wird der Verdunstung in der Kälte überlassen; allmählich scheidet sich in roten Nadeln das Monomethylresorcinbenzein aus, das abfiltriert und mit Äther etwas gewaschen wird. Smp. 206°. Eigenschaften sonst wie bei Kehrmann und Dengler[1]) angegeben.

Dimethylresorcinbenzein.

Der von den roten Nadeln des Monomethylresorcinbenzeins abfiltrierte Äther hinterläßt zuletzt prächtige farblose Prismen, die Äther enthalten. Smp. 152°—153°. Der Analyse nach liegt nicht das Carbinol selbst, sondern ein Äther des Carbinols vor; das Carbinol liefert offenbar ebenso leicht mit sich selbst Äther wie mit Methyl- oder Äthylalkohol.

0,1176 g gaben 0,3298 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
0,1449 g gaben 0,4069 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_3.O.O_3H_{17}C_{21} + C_4H_{10}O$:	Gef.:	
C	76,29	76,48	76,58 %
H	6,07	6,08	6,01 „ .

Durch Kochen mit Äthylalkohol gibt der Körper das von Kehrmann beschriebene Äthylat vom Smp. 157° (Kehrmann 158°), durch Kochen mit Methylalkohol das Methylat vom Smp. 112°. Bei langsamem Erhitzen schmilzt das Me-

[1]) Ber. 42, 875 (1909).

thylat bedeutend tiefer; daher der viel niedrigere Schmelzpunkt meiner ersten Angabe, 105°.[1])

0,1489 g gaben 0,4144 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{20}O_4$:	Gef.:
C	75,86	75,90 %
H	5,75	6,07 „ .

3,6-Dioxyphenylxanthen (2,4,2′,4′-Tetroxytritan-2,2′-äther).

Darstellung nach dies. Journ. [2] 78, 543 (1908).

Die Krystalle aus Benzol enthalten ein Molekül Benzol auf zwei Moleküle Xanthen, wenn man die ätherische Lösung über Benzol verdunsten läßt, ein Molekül Benzol auf ein Molekül Xanthen, wenn man aus kochendem Benzol umkrystallisiert

0,6410 g verloren bei 110° 0,181 g.
0,1914 g verloren bei 110° 0,1495 g.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2 + C_6H_6$:	Gef.:
C_6H_6	26,89	28,23 %
	Ber. für $(C_{19}H_{14}O_2)_2 + C_6H_6$:	
C_6H_6	11,85	12,54 „ .

Zerlegung des Resorcinbenzeins.

Die früher beschriebene Zerlegung des Resorcinbenzeins vollzieht sich bereits, wenn man 5 g Resorcinbenzein mit 135 g 10prozent. Kalilauge, der 10 ccm Alkohol zugesetzt sind, 7 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Auch beim Stehen in der Kälte in ganz verdünnten alkalischen Lösungen läßt sich nach einigen Tagen bereits freies Dioxybenzophenon nachweisen (durch Umkrystallisieren aus Wasser). Die a. a. O. als Verbindung $C_{38}H_{30}O_9$ beschriebene Substanz ist 2,4-Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_3$.

0,1268 g gaben 0,3376 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$:	Gef.:
C	72,89	72,61 %
H	4,67	4,87 „ .

3,6-Diacetoxyphenylxanthen.

5 g Dioxyphenylxanthen werden in 40 g Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Auf Zusatz von 1 ccm kalter reiner Schwefelsäure

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 541 (1908).

erstarrt die Lösung sofort zu einem dicken Brei von Nadeln. Die Nadeln wnrden abgesaugt, zunächst mit Äther gewaschen und dann aus Benzol oder Essigester umkrystallisiert. Aus Essigester krystallisiert die Verbindung manchmal mit Essigester, öfters ohne Lösungsmittel; die früher[1]) beschriebene Verbindung vom Smp. 179° ist die Essigesterverbindung, wie dort auch schon vermutet. Die reine Verbindung schmilzt bei 183°—184°.

0,1830 g gaben 0,4850 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.
0,8718 g verbrauchten 48,5 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

	Ber. für $[C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2]_4 + H_2O + CH_3.COOC_2H_5$:	Gef.:
C	72,00	72,28 %
H	5,00	4,92 „
$9CH_3.COOH$	33,75	33,37 „ .

Bei 105° getrocknet.

0,1362 g gaben 0,3683 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1607 g gaben 0,4355 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2$:	Gef.:	
C	73,79	73,75	73,90 %
H	4,81	4,94	5,19 „ .

Aus Benzol krystallisiert die Verbindung mit 1 Molekül Krystallbenzol auf 4 Moleküle Substanz. Essigester und Benzol entweichen allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0,1804 g gaben 0,4916 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.
0,1096 g gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

	Ber. für $[C_{19}H_{12}O.(OOC.CH_3)_2]_4 + C_6H_6$:	Gef.:	
C	74,71	74.31	74,25 %
H	4,95	5,37	5,12 „ .

3,6-Diacetoxyphenylxanthensulfonsäure.

3 g Acetylverbindung werden in 10 ccm starker Schwefelsäure kalt gelöst und durch Glaswolle in eine flache Schale filtriert. Nach einiger Zeit krystallisiert die Sulfonsäure in weißen Nadeln aus, die über Glaswolle abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet werden; wenn nötig, kann man mit etwas Benzol waschen. In Wasser und Alkohol kalt leicht löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne rotviolette Färbung. Das Barytsalz ist in heißem Wasser löslich.

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 542 (1908).

0,1519 g gaben 0,3382 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

	Ber. für $C_{33}H_{18}O_4.SO_3H$:	Gef.:
C	60,59	60,72 %
H	4,17	4,38 „ .

Nitrobenzolresorcinbenzein.

5 g Resorcinbenzein werden in 20 ccm Nitrobenzol kochend gelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich die Nitrobenzolverbindung in roten Nadeln aus, die abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen, dann zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und schließlich im Exsiccator getrocknet werden. Die geruchlosen Nadeln entwickeln beim Kochen mit Alkali starken Nitrobenzolgeruch.

0,1761 g gaben 0,4785 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.
0,1128 g gaben 1,1 ccm N bei 21° und 722 mm.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + 3\,H_2O + C_6H_5.NO_2$:	Gef.:
C	74,04	74,10 %
H	4,43	4,79 „
N	1,05	1,07 „ .

Anilinresorcinbenzein.

Wie die Nitrobenzolverbindung. Dunkelrote, blauglänzende Nadeln.
0,1351 g gaben 0,3888 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
0,1092 g gaben 1,5 ccm N bei 15° und 724 mm.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + C_6H_5.NH_2$:	Gef.:
C	79,03	78,48 %
H	4,44	4,88 „
N	1,12	1,55 „ .

Phenolresorcinbenzein.

Wie die Nitrobenzolverbindung. Hellrote, glänzende Nadeln.
0,2230 g gaben 0,6373 g CO_2 und 0,092 g H_2O.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + H_2O + C_6H_5.OH$:	Gef.:
C	77,84	77,94 %
H	4,43	4,59 „ .

Resorcinblau.

30 g Resorcin werden in $1^1/_2$ l Wasser gelöst, 10 ccm Perhydrol zugegeben und nach 12stündigem Stehen bis auf etwa 200 ccm eingeengt. Das ausgeschiedene schwarzblaue Pulver

ist in kochendem Wasser löslich mit blaurötlicher Farbe und wird daraus umkrystallisiert. Smp. über 360°.

0,1661 g gaben 0,3716 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,1595 g gaben 6,2 ccm N bei 27° und 722 mm.
0,1803 g gaben 7,2 ccm N bei 22° und 721 mm.

	Ber. für $N\equiv[(C_6H_3(OH)_2)_2.C_6H_3(OH)_2] = C_{18}H_{13}O_2N$:	Gef.:	
C	60,76	61,01	— %
H	3,66	4,22	— „
N	3,97	4,06	4,28 „ .

Säuert man das Filtrat der ersten Ausscheidung mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt ein Pulver von gleichem Aussehen und gleich hohem Schmelzpunkt (bei langsamem Erhitzen) aus, das ein Mol. Wasser mehr enthält.

0,2299 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.
0,1876 g gaben 0,3965 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,1360 g gaben 4,6 ccm N bei 27° und 721 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_3N$:	Gef.:	
C	57,90	57,38	57,64%
H	4,02	4,10	3,77 „
N	3,75	3,52	— „ .

Fällt man die wäßrige Lösung statt mit Schwefelsäure mit Essigsäure und salzt das Filtrat davon mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung aus, so stellt der Niederschlag offenbar ein Gemenge zweier Körper dar, von denen der eine noch ein Molekül Wasser und ein Molekül Ammoniumsulfat, der andere an Stelle des Wassers noch ein Molekül Ammoniak enthält; die Zahlen stehen ziemlich in der Mitte.

0,2291 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.
0,2143 g gaben 0,3256 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.
0,1808 g gaben 16,3 ccm N bei 26° und 721 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_3N+H_2O+(NH_4)_2SO_4$:	Ber. für $C_{18}H_{15}O_3N+NH_3+(NH_4)_2SO_4$:	Mittel:
C	41,30	41,37	41,33 %
H	4,77	4,98	4,87 „
N	8,03	10,72	9,37 „ .

	Gef.:	
C	40,83	41,43%
H	4,79	4,87 „
N	9,47	— „ .

Das Resorcinblau ist ein außerordentlich empfindlicher Indikator für Alkali; die weinrote wäßrige Lösung wird durch

die geringste Spur Alkali, auch durch Natriumbicarbonat, sofort blau gefärbt. Es ist in Lösung neuerdings als Reagenz auf Callose angewandt worden; es färbt Zellulose nicht, dagegen verholzte Membran und vor allem die Callose der Siebröhren intensiv blau.[1]) Seine Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Resorcinbraun.

Wie das Resorcinblau, unter Weglassung des Ammoniaks. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft. Der hinterbleibende dunkelbraune Lack wird gepulvert und 12 Stunden lang mit Benzol im Soxhletapparat extrahiert. Der Rückstand wird noch zweimal mit Benzol ausgekocht. Das Ungelöste wird in wenig Aceton kalt gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und das Aceton weggekocht. Der nach starkem Einengen ausgeschiedene braune Farbstoff wird in wenig Methylalkohol kalt gelöst, die Lösung in der Kälte verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet. Er verbrennt, ohne zu schmelzen.

0,2114 g gaben 0,4639 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$:	Gef.:
C	60,33	59,84 %
H	3,91	4,03 „ .

Abschnitt 2.

α-Fluorescein.

50 g käufliches Fluorescein werden in 350 ccm 5prozent. Natronlauge gelöst, im Scheidetrichter mit 250 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 300 ccm Äther ausgeäthert. Ungelöstes wird entfernt. Die ätherische Lösung wird mit einer Lösung von 8 g Stangenkali in 240 ccm Wasser durchgeschüttelt und dann bis auf 100 ccm abdestilliert. Beim Stehen scheiden sich lockere, manchmal blumenkohlartige, hellgelbe Massen ab; sollte sich eine rote Kruste gebildet haben, so haftet dieselbe so fest am Glas, daß das hellgelbe Pulver leicht abgeschwemmt werden kann. Das Pulver wird im Exsiccator getrocknet. Smp. 347°. In Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Essigester, Eisessig kalt leicht löslich, etwas schwerer

[1]) Tswett, Compt. rend. 153, 503 (1911), C. 1911, II, 1178.

in Äther. Die äthylalkoholischen Lösungen hinterlassen nur rotes, die Lösungen in Aceton, Essigester, Äther vorwiegend rotes Fluorescein. In kochendem Benzol etwas löslich, in heißem Amylalkohol und Ameisensäure leicht löslich; aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert wieder die gelbe Form aus. Die Form aus Ameisensäure, gelbe Nädelchen, enthält wahrscheinlich Ameisensäure, doch geht dieselbe schon im Exsiccator weg. Die Farbe der Lösungen ist hellgelb, die der verdünnten Acetonlösungen ganz schwach gelb, fast farblos.

0,1311 g gaben 0,3467 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.
0,1416 g gaben 0,3760 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.
0,1472 g gaben 0,3914 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$:	Gef.:		
C	72,29	72,12 [1])	72,41 [2])	72,51 % [3])
H	3,61	4,00	4,17	3,84 „ .

β-Fluorescein I.

Frisch bereitete Fluoresceindinatriumsalzlösung (s. S. 270) wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und in einem Becherglase der Verdunstung überlassen. Das β-Fluorescein scheidet sich dann in dicken Krusten klarer, hellgelber Krystalle an den Wänden ab. Die mit Äther vorsichtig nachgewaschenen Krystalle werden in einem Exsiccator von dunklem Glas im Vakuum getrocknet. Die Krystalle enthalten Äther, der im Schmelzpunktsröhrchen gegen 150° unter Sintern entweicht; der Körper färbt sich dabei braun; gegen 200° tritt erneutes Sintern unter Verlust von Wasser ein. Im Reagenzglas oder auf dem Uhrglas erhitzt, läßt sich der entweichende Äther leicht durch Entzünden nachweisen; das Reagenzglas zeigt nach dem Erlöschen den charakteristischen, meines Wissens in der Literatur nicht erwähnten Geruch nach Formaldehyd, den auch reiner Äther nach dem Verbrennen im Reagenzglas zurückläßt. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des α-Fluoresceins, nur hinterläßt eine ätherische Lösung wieder vorwiegend gelbe Krystalle.

0,1474 g gaben 0,3792 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.
0,1735 g gaben 0,4470 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.

[1]) Aus Äther. [2]) Aus Benzol. [3]) Aus Ameisensäure.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O + 4\,C_4H_{10}O$:	Gef.:	
C	70,15	70,16	70,26 %
H	5,48	5,48	5,66 „ .

Bei 140°—150° getrocknet.

0,1358 g gaben 0,3544 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
0,1477 g gaben 0,3854 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O$:	Gef.	
C	71,32	71,17	71,16 %
H	3,71	3,87	3,77 „ .

β-Fluorescein II.

Dinatriumsalzlösung aus 10 g Fluorescein (s. S. 270) wird im Scheidetrichter mit 10 ccm Dimethylsulfat durchgeschüttelt, wobei das Dimethylsulfat völlig verschwindet, ohne daß Druck entsteht. Die Lösung wird stehen gelassen, nach 12 Stunden wird der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er fast ganz gelb bleibt (mit Schwefelsäure ausgefälltes β-Fluorescein wird rot), nochmals abgesaugt, auf dem Tonteller getrocknet und im Soxhletapparat 12—24 Stunden lang mit etwa 300 ccm Äther extrahiert. Der nach 12 Stungen langem Stehen in der Kälte abfiltrierte Äther wird durch Abdestillieren auf etwa 100 ccm eingeengt; beim Stehen scheidet sich dann das β-Fluorescein II in dicken gelben Krystallkrusten aus. Mit Schwefelsäure gefälltes β-Fluorescein I gibt bei gleicher Behandlung fast nur rotes Fluorescein. Löslichkeitsverhältnisse im allgemeinen wie bei I; doch hinterläßt die Acetonlösung nicht wie I neben rotem Pulver etwas gelbes Pulver, sondern gelbe, acetonhaltige Krystalle. Die methylalkoholische Lösung kann man kochen und kochend einengen; sie hinterläßt trotzdem fast nur gelbe Methylalkoholkrystalle, während I unter gleichen Umständen vorwiegend rotes Fluorescein liefert. Die Ätherkrystalle lassen sich wiederholt mit Äther extrahieren und liefern dabei wieder gelbe Ätherkrystalle, manchmal in schön ausgebildeten, einzelnen hexagonalen Plättchen. Der Äther entweicht bei 150° bis 154°.

0,1186 g gaben 0,3082 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,2003 g gaben 0,5194 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_5.O.C_2H_5$:	Gef.:	
C	70,93	70,87	70,72 %
H	5,41	5,60	5,35 „ .

Gelbe Krystalle aus Aceton.

0,1029 g gaben 0,2670 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + CH_3.CO.CH_3$:	Gef.:
C	70,76	70,76 %
H	4,61	5,17 „ .

Gelbe Krystalle aus Methylalkohol.

0,1292 g gaben 0,3307 g H_2O und 0,0523 g H_2O.
0,1415 g gaben 0,3604 g H_2O und 0,0613 g H_2O.
0,1106 g gaben 0,2824 g H_2O und 0,0417 g H_2O.
0,9214 g verloren bei 100° 0,0776 g.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + CH_3.OH$:		Gef.:	
C	69,23	69,80	69,45	69,63 %
H	4,39	4,49	4,81	4,18 „
CH_3OH	8,79	—	8,42	— „ .

Gießt man die ätherische Lösung des α- oder β-Fluorescein I in Methylalkohol und läßt verdunsten, so erhält man aus α neben viel, aus β I neben wenig rotem Pulver gelbe, ziemlich große Prismen oder rhombische Blättchen von gleicher Zusammensetzung (Analysen 2 und 3).

γ-Fluorescein.

Sowohl für die Darstellung der 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure wie für die Überführung derselben in Fluorescein liegen nur ziemlich ungenaue Vorschriften vor; eine genauere Anweisung dürfte daher wohl nicht unangebracht sein.

2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure.

30 g Fluorescein werden mit 100 ccm 30prozent. Natronlauge in einer Emailschale auf einem Blechheiztrichter über kleiner offener Flamme ohne Rühren eingeengt, bis sich die Lösung in einen dicken, gelblichen Krystallbrei verwandelt hat. Der Brei wird unter Vermeidung des roten Randes herausgenommen, in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Zum Nachweis des abgespaltenen Resorcins kann man den Äther mit 2prozent. Sodalösung durchschütteln; in dem Äther bleibt dann ein Teil des Resorcins zurück. Die Ätherlösung wird in Benzol filtriert. Aus dem Benzol scheidet sich all-

mählich die reine Säure in Krystalldrusen aus; sie wird aus kochendem Benzol oder besser aus kochendem Wasser umkrystallisiert. In heißem Benzol und Chloroform schwer löslich, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol, Aceton, Essigester kalt leicht löslich. Aus Wasser spießige, wasserhaltige Blättchen. Smp. der reinen Säure 210°—211°; v. Baeyer[1]) gibt 200° an.

0,1522 g gaben 0,3605 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,1535 g gaben 0,3677 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_5$ (bei 110° getrocknet):		Gef.:
C	65,12	65,02	65,33 %
H	3,87	4,05	4,00 „ .

0,1356 g gaben 0,2953 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,1367 g gaben 0,2967 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
0,5457 g verloren bei 110° 0,0528 g.

	Ber. für $(C_{14}H_{10}O_5)_2 + 3\,H_2O$:	aus Wasser	Gef.:	
C	58,94		58,89	59,19 %
H	4,56		4,75	4,49 „
$3\,H_2O$	9,47		9,30	„ .

2,4-Diacetoxybenzoylbenzoesäure.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Schöne, farblose Rhomboeder aus Alkohol. Smp. 136°.

0,1386 g gaben 0,3198 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_5.(C_2H_2O)_2$:	Gef.:
C	63,15	62,92 %
H	4,09	4,31 „ .

Trimethoxybenzoylbenzoesäure.

Darstellung nach diesem Journ. [2] 72, 151 (1905).

Der in der Kalilauge ungelöst bleibende Rückstand wird zuerst mit Äther aufgenommen; er löst sich zunächst, um sich alsbald wieder krystallinisch abzuscheiden. In heißem Alkohol leicht löslich. Feine Nadeln aus Alkohol. Smp. 98°.

0,1469 g gaben 0,3665 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.

	Ber. für $(C_{14}H_{10}O_5)(CH_2)_3$:	Gef.:
C	68,00	68,04 %
H	5,33	4,91 „ .

[1]) Ann. Chem. 183, 23 (1876).

γ-Fluorescein.

50 g 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure werden 8 Stunden lang auf 220°—240° erhitzt. Das sublimierte Phthalsäureanhydrid wird durch Schütteln, Abkratzen und Abschwemmen mit Wasser soweit wie möglich mechanisch entfernt. Der Kolben wird dann zweimal über Nacht mit Äther gefüllt stehen gelassen, um den Rest des Phthalsäureanhydrids, Dioxybenzoylbenzoesäure usw. zu entfernen. Der Rückstand wird zweimal mit 400 ccm Alkohol übergossen und jedesmal 24 Stunden lang stehen gelassen; hie und da wird geschüttelt. Es bleiben etwa 17 g glänzende, rotbraune Krystallblättchen, reines Fluorescein, ungelöst. Diese Blättchen stimmen in ihren Eigenschaften nicht ganz mit dem aus Alkohol umkrystallisierten gewöhnlichen Fluorescein überein; sie gehen beim Extrahieren mit Methylalkohol viel leichter in Lösung und die Lösung hinterläßt nach dem Abfiltrieren des beim Erkalten ausgeschiedenen Fluoresceins nur gelbe Krystalle, ohne Beimengung roten Fluoresceins.[1])

0,1066 g gaben 0,2833 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$:	Gef.:
C	72,29	72,47 %
H	3,61	4,03 „ .

0,2004 g gaben 0,5088 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
1,2798 g verloren bei 140° 0,1120 g.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + CH_3.OH$ (aus Methylalkohol):	Gef.:
C	69,23	69,24 %
H	4,39	4,43 „
$CH_3.OH$	8,79	8,75 „ .

[1]) Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß auch das durch Oxydation von Fluorescein erhaltene Fluorescein im Aussehen von dem gewöhnlichen Fluorescein abweicht. Nach derselben Methode mit Bleisuperoxyd aus ammoniakalischer Lösung wie das Resorcinbenzein (s. S. 243) gewonnen, stellt es blaßrote, glänzende Nädelchen dar; doch ist diese Form wohl die Folge der primären Bildung eines Ammoniumsalzes. Die Analysensubstanz wurde bei 170°—180° getrocknet; sie verliert dabei nicht ihre Krystallform und ihr Aussehen.

0,1154 g gaben 0,3061 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$:	Gef.:
C	72,29	72,34 %
H	3,61	3,89 „ .

Die kalten Alkoholauszüge der Dioxybenzoylbenzoesäureschmelze wurden bis auf ungefähr 50 ccm eingeengt, nach einigem Stehen abfiltriert und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wird 2—3 mal mit Benzol ausgekocht; das Ungelöste in kaltem Alkohol aufgenommen. Den Alkohol läßt man fast bis zur Trockne verdunsten und wäscht dann den gelben, meist pulverigen, seltener nadel- oder blättchenförmigen Rückstand mit wenig Alkohol. Löslichkeit dieses γ-Fluoresceins im allgemeinen wie beim α-Fluorescein; es kommt aber aus der kalten Äthylalkohollösung wieder als gelbes Pulver heraus.

0,1234 g gaben 0,3222 g CO_2 und 0,0439 g H_2O.
0,1793 g gaben 0,4684 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + H_2O$:	Gef.:	
C	71,32	71,20	71,24 %
H	3,71	3,95	3,87 „ .

δ-Fluorescein.

Trockenes Dinatrium- oder Dikaliumsalz wird 2 Stunden lang im Metallbad auf 300°—350° erhitzt. Mit Ausnahme einer geringen Menge eines braunen, krystallinischen Pulvers geht beim Übergießen mit Wasser alles in Lösung. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Ungelöst bleiben dunkelbraune Klumpen, die aus dem Schwefelsäuresalz des γ-Fluoresceins und eines braunen Körpers bestehen, der offenbar durch Kohlensäureabspaltung und Anhydrisierung entstanden ist. Der letztere wurde zu reinigen versucht, indem er dreimal in Alkali gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert wurde. Der dreimal nicht in Äther gegangene Rückstand wurde dann aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert; das ausgeschiedene braune Pulver enthält keine Salzsäure; doch dürfte der Körper kaum rein gewesen sein. Er schmilzt bei 350° noch nicht.

0,1077 g gaben 0,3193 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_2 - 2CO_2 - 2H_2O + C_2H_5.OH = (C_{40}H_{30}O_5)$ (?):	Gef.:
C	81,35	80,85 %
H	5,08	5,59 „ .

Die ätherische, mit Wasser durchgeschüttelte Lösung wird in einem Becherglas der Verdunstung überlassen. Es scheiden sich Krusten von klaren, gelben Krystallen aus, die etwas dunkler als die Ätherkrystalle des β-Fluoresceins sind.

0,1186 g gaben 0,3082 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,2003 g gaben 0,5194 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_5.O.C_2H_5$:	Gef.:	
C	70,93	70,87	70,72 %
H	5,41	5,60	5,35 „ .

Löslichkeit wie beim α-Fluorescein. Die methylalkoholische Lösung hinterläßt nur methylalkoholhaltige, aber stark dunkel, fast bräunlich gefärbte Krystalle. Die Lösung in kaltem Äthylalkohol erstarrt bei langsamem Verdunsten zu einem Brei äußerst feiner, chamoisfarbiger, beim Aufschlämmen goldflimmernder Nädelchen, die sich im Schmelzpunktsröhrchen erst gegen 280°—290° dunkler färben und bei 340° schmelzen.

0,1025 g gaben 0,2709 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.
0,1111 g gaben 0,2945 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$ (bei 140° getrocknet):	Gef.:	
C	72,29	72,08	72,29 %
H	3,61	3,91	3,95 „ .

Die Nadeln lassen sich wiederholt aus kaltem Alkohol umkrystallisieren und werden stets wieder in Form des gelben Nadelbreis zurückerhalten. Löst man sie in kochendem Alkohol, so werden zunächst rote Krusten abgeschieden; die Mutterlaugen liefern aber wieder den Nadelbrei. Löst man die Ätherkrystalle oder die Nadeln in Natronlauge, säuert an und äthert aus, so hinterläßt der Äther nur gelbe Ätherkrystalle. Diese Ätherkrystalle geben aber, in kaltem Alkohol gelöst, neben gelben Nadeln auch viel rotes, manchmal überhaupt nur rotes Fluorescein; durch die Einwirkung von Alkali wird also offenbar das γ-Fluorescein in β-Fluorescein umgewandelt. Auch das Chlorid des γ-Fluoresceins gibt, mit Ammoniak zerlegt und ausgeäthert, nur gelbe Krystalle aus Äther, die aber in Alkohol gelöst, fast nur rotes Fluorescein hinterlassen. Das γ-Fluorescein liefert der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt nach die gleiche Mono- und Diacetylverbindung wie das gewöhnliche Fluorescein; während aber

die gewöhnlichen Acetylverbindungen aus Benzol und Alkohol stets in schön ausgebildeten, einzelnen Nadeln oder Krystallen auskrystallisieren, sind die Acetylverbindungen des γ-Fluoresceins stets nur in kleinkrystallinischen, fest an den Glaswänden haftenden, zusammenhängenden Krusten zu erhalten.

Sämtliche gelben Fluoresceine lösen sich leichter in Mineralsäuren, sind also „basischer" als das gewöhnliche rote Fluorescein; die konzentrierten alkalischen Lösungen zeigen gegenüber den Lösungen des gewöhnlichen Fluoresceins den blauen Oberflächenglanz in verstärktem Maße.

Molekulargewichtsbestimmungen.[1])

α-Resorcinbenzein.

Gefrierpunktsbestimmung in Phenol.

0,0422 g, 0,0720 g, 0,1280 g gaben in 16,8 g Phenol 0,619°, 1,048° 1,810° Erniedrigung.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$:		Gef.:	
M.	288	247,9	239,3	224,4.

Wendet man die von Kehrmann[2]) benutzte Korrektionszahl 0,11° an, so ergibt sich als gefundenes Molekulargewicht 293.

Siedepunktsbestimmung in Anilin.

0,1283 g, 0,2243 g, 0,3491 g gaben in 22,72 g Anilin 0,04, 0,068, 0,111 Erhöhung.

Ber. für $C_{19}H_{12}O_3 + 2C_6H_5.NH_2$:	Gef.:		
474	452	465	448.

Fluorescein.

Siedepunktserhöhung in Aceton.

0,131 g, 0,2433 g, 0,3453 g gaben in 16,1 g Aceton 0,045°, 0,079°, 0,114° Erhöhung (α-Fluorescein aus Äther).

0,0780 g, 0,1824 g, 0,3019 g gaben in 16,66 g Aceton 0,023°, 0,061°, 0,101° Erhöhung (α-Fluorescein aus Ameisensäure).

0,0933 g, 0,1976 g, 0,3034 g gaben in 16,2 g Aceton 0,033°, 0,067°, 0,104° Erhöhung (γ-Fluorescein aus Alkohol, bei 140° getrocknet).

0,1149 g, 0,2231 g, 0,3278 g gaben in 17,1 g Aceton 0,039°, 0,081°, 0,114° Erhöhung (δ-Fluorescein aus Alkohol, bei 140° getrocknet).

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5$:	Gef. (Durchschnitt):			
M.	332	334	329	320	300.

---

[1]) Die Bestimmungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Geheimrat E. Beckmann, Leipzig.

[2]) S. M. Jones, Derivate des Fluorons, S. 35, Dissertation Basel 1911.

Diacetylfluorescein.

Wie die Diacetylverbindung des Resorcinbenzeins. Die ätherische Lösung wird in Benzol gegossen und der Äther verjagt. Harte Krystallwarzen oder eigentümlich keilförmige Krystalle ohne Krystallbenzol. Smp. 205°—206°; v. Baeyer gibt 200° an. Sämtliche Fluoresceine geben die gleiche Verbindung. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol.

0,1823 g gaben 0,4628 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.
0,1446 g gaben 0,3679 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5(C_2H_2O)_2$:	Gef.:	
C	69,23	69,23	69,38 %
H	3,87	3,87	3,88 „ .

Monoacetylfluorescein.

Dinatriumlösung aus 10 g Fluorescein wird im Scheidetrichter mit 20 ccm Essigsäureanhydrid kräftig durchgeschüttelt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Trocknen auf dem Tonteller mit Äther geschüttelt. Ein kleinerer Teil bleibt ungelöst. Aus dem Äther scheidet sich die Monoacetylverbindung in farblosen schimmernden Blättchen ab. Der Körper ist in Alkohol und Benzol leichter löslich, als die Diacetylverbindung und kann daraus umkrystallisiert werden. Smp. 215°. Die Verbindung löst sich in Alkali schon in der Kälte, erleidet aber dabei teilweise, bei längerem Stehen völlige Verseifung. Weiteracetylierung führt zur Diacetylverbindung. Fällt man die ammoniakalische Lösung oder die Lösung in Soda nach etwa 8—10stündigem Stehen mit Essigsäure und äthert aus, so bleibt ein in Benzol unlösliches braunes Pulver ungelöst, das sich in heißem Alkohol und heißem Chloroform leicht löst, aus ersterem als krystallinische Kruste, aus letzterem als Lack herauskommt; vielleicht liegt hier die chinoide Monoacetylverbindung vor. Die Ätherlösung hinterläßt die gelben Ätherkrystalle des β-Fluoresceins. Kurz vor dem Schmelzen färbt sich die Monoacetylverbindung gelb und gibt auch eine gelbe Schmelze.

0,1230 g gaben 0,3174 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.
0,1742 g gaben 0,4494 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 . C_2H_2O$:		Gef.:
C	70,58	70,37	70,35 %
H	3,74	4,03	4,01 „ .

Fluorescin.

Die Angaben über das Fluorescin sind recht lückenhaft; v. Baeyer hat diesen außerordentlich leicht krystallisierenden Körper nur als Lack erhalten und gibt weder Schmelzpunkt, noch Analyse an. Herzig[1]) hat Fluorescin aus Eisessig in Nadeln erhalten, die bei 125°—127° schmolzen; entweder hatte er hier eine wasserhaltige oder eine essigsäurehaltige Verbindung in Händen. Der Schmelzpunkt der ebenfalls von Herzig dargestellten Acetylverbindung liegt etwas zu niedrig.

10 g Fluorescein werden mit 30 g Zinkstaub und 100 g Eisessig oder mit 100 g Alkohol und 30 ccm starkem wäßrigen Ammoniak eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und die Lösung in 600 ccm Wasser, bzw. in ein Gemisch von 50 ccm Eisessig und 600 ccm Wasser hineinfiltriert. Die Lösung bleibt anfangs klar; nach und nach krystallisiert Fluorescin in glänzenden, farblosen oder gelben Blättchen aus. Die Krystallblättchen verlieren im Schmelzpunktsröhrchen über 100° 2 Mol. Wasser, ohne zu schmelzen, und schmelzen dann bei 253°—254°. In Äther aufgenommen, hinterbleiben beim Verdunsten weiße Nadeln, die gegen 130° stark schäumen; dann erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt von neuem bei 253°—254°. Läßt man die Ätherlösung über Benzol verdunsten, so erhält man benzolhaltige Blättchendrusen, die sich wie die Ätherkrystalle verhalten.

0,1331 g gaben 0,2932 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5 + 2H_2O$: aus Wasser	Gef.:
C	64,86	64,95 %
H	4,86	4,96 „ .

0,1251 g gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.
1,5279 g verloren bei 130° 0,4719 g.
1,6152 g verloren bei 130° 0,4972 g.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5 + 2C_6H_6$: aus Benzol	Gef.:	
C	78,36	77,94	— %
H	5,30	5,33	— „
$2C_6H_6$	31,83	30,88	30,78 „ .

[1]) Wien. Mon. 13, 422 (1892).

Bei 130° getrocknet.

0,1296 g gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5$:	Gef.:
C	71,85	71,86 %
H	4,19	4,32 „ .

Diacetylfluorescin.

Krystallisiert aus Äther und Benzol ohne Krystalläther, bzw. Benzol. Smp. 213°—214°. In heißem Alkohol leicht löslich; aus der stark eingeengten Lösung in schönen, alkoholhaltigen Krystallen vom Smp. 113°—114° auskrystallisierend.

0,2454 g gaben 0,6189 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$:	Gef.:
C	68,89	68,77 %
H	4,30	4,25 „ .

Gibt mit starker Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die aber nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte.

Abschnitt 3.

Fluoresceinammoniumsalz.

Fluorescein wird in ammoniakalischem Alkohol gelöst und am Rückflußkühler bis zur Ausscheidung von Krystallen gekocht. Glänzende, rote Krystallblättchen.

0,1352 g gaben 0,3333 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1231 g gaben 0,3031 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1571 g gaben 5,2 ccm N bei 13,5° und 712 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5.NH_3 + C_2H_5.OH$:		Gef.:
C	66,83	67,22	67,15 %
H	5,31	5,16	5,09 „
N	3,54	3,75	— „ .

Fluoresceinmonokaliumsalz.

10 g Fluorescein werden in einer Lösung von 5 g Stangenkali in 200 ccm Alkohol zum Kochen gebracht; dann werden 9 g Fluorescein zugegeben und gelöst, und dann nochmals 2 g Fluorescein zugegeben, rasch umgeschwenkt und sofort abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisiert das Monokaliumsalz in dunkelroten Krystalldrusen aus. Geht man statt vom Fluorescein von seiner Diacetylverbindung aus, verseift mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kali und setzt nun,

falls die Lösung noch dunkel gefärbt ist, vorsichtig noch mehr Diacetylverbindung (oder Fluorescein) zu, so kann man zu mehr honigfarbenen als roten Lösungen gelangen, die beim Erkalten das Monokaliumsalz in Form schimmernder, hellroter Nädelchen abscheiden. Mit Wasser übergossen, zerfällt das Salz bald in ein Pulver äußerst feiner, schimmernder Nädelchen, die, auf gehärtetem Filter abfiltriert, zu einer weichen, nach dem Trocknen siegellackartigen harten Masse von hellroter Farbe zusammenbacken.

0,3052 g gaben 0,0867 g K_2SO_4.
0,5614 g gaben 0,1229 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{11}O_5.K + C_2H_5OH$:	Gef.:	
K	9,37	9,79	9,81 %.

Dikaliumsalz des Fluoresceins.

Das Filtrat des Monokaliumsalzes liefert beim Einengen bis zur Trockne reines Dikaliumsalz (Analyse I). Zur Darstellung in wäßriger Lösung werden 10 g Fluorescein in einer Lösung von 5 g Stangenkali in 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst und dann so lange Fluorescein (ungefähr 4 g) eingetragen, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in Hellrot umschlägt; ein Teil des eingetragenen Fluoresceins bleibt dann ungelöst. Nach 12stündigem Stehen wird abgesaugt und das Filtrat in flacher Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der grün glänzende schwarze Lack wird zerrieben und nochmals auf dem Wasserbad und im Exsiccator getrocknet. In Wasser leicht völlig löslich mit hellroter Farbe; stärkere Lösungen fluorescieren kaum.

0,1319 g gaben 0,2471 g CO_2 und 0,0430 g H_2O.
0,3115 g gaben 0,1161 g K_2SO_4.
0,3596 g gaben 0,1330 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5K_2 + 3\,H_2O$:	Gef.:	
C	51,95	51,09	— %
H	3,43	3,62	— „
K	16,88	16,69	16,57 „ .

Dinatriumsalz des Fluoresceins.

Wie das Dikaliumsalz. 10 g Fluorescein, 4 g Stangennatron, 300 ccm Wasser, 7—8 g Fluorescein. Das Salz verliert bei 150°—160° getrocknet kein Krystallwasser (Analyse III).

0,3018 g gaben 0,0961 g Na_2SO_4.
0,3354 g gaben 0,1083 g Na_2SO_4.
0,3272 g gaben 0,1034 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5Na_2 + 3H_2O$:		Gef.:	
Na	10,69	10,31	10,45	10,23 %.

Fluorankaliumsalz.

4 g Fluoran werden mit 4 g Stangenkali und 160 ccm Alkohol kochend gelöst und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich ein prachtvolles, farbloses Kaliumsalz in langen, spießigen Nadeldrusen aus, das im Exsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet wird. Bei längerem Aufbewahren verwittert es. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich reines Fluoran in farblosen Krystallblättchen aus; man kann auf diese Weise Fluoran von den letzten Spuren Phenolphthalein, die ihm meistens anhaften, befreien. Trocken erhitzt färbt sich das Salz schwarzbraun, ebenso, wenn man es frisch bereitet in geschmolzenes Kaliumhydroxyd schüttet.

0,4879 g gaben 0,1062 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{13}O_4K + C_2H_5.OH$:	Gef.:
K	9,70	9,75 %.

Hydrochinonphthaleindinatriumsalz.

Übergießt man Hydrochinonphthalein mit 33prozent. Kalilauge, so färbt sich die Lösung im ersten Augenblick tiefblau, um alsbald in ein reines Braun überzugehen. Verdünnt bleibt die Lösung hellbraun. Gießt man nun verdünnte Essigsäure zu, so kommt ein Punkt, in dem die Lösung fast farblos ist; der nächste Tropfen läßt sie dann in Blau umschlagen; weiterer Zusatz entfärbt.

Zur Darstellung des Hydrochinonphthaleindinatriumsalzes löst man 10 g Phthalein in 14 g Kali und 200 ccm Wasser in der Wärme und fügt 10 g weiteres Phthalein zu; ein Farbenumschlag erfolgt nicht. Am nächsten Tag wird vom Ungelösten (etwa 5 g) abfiltriert und zur Trockne verdampft. Blauschwarze Masse; in Wasser mit dunkelblauer Farbe leicht löslich.

0,3000 g gaben 0,1134 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5K_2 + 3H_2O$.	Gef.:
K	16,88	16,94 %.

Hydrochinonphthaleindimethyläther. (?)

10 g Phthalein wurden in einem Literkolben (wegen der heftigen Reaktion) in 40 ccm 33prozent. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbad 20 g wasserbadwarmes Dimethylsulfat zugegeben. Während nach dieser Methode z. B. das Lakton der 2, 4-Dioxytriphenylessigsäure zum größten Teil auch in der Carboxylgruppe verätherт wird, bleibt beim Hydrochinonphthalein die Carboxylgruppe unberührt; gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, so scheidet sich nur das Dimethylderivat aus. Falls es milchig ausfällt, muß Ammoniumsulfat zugesetzt werden. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose oder schwach bläulich gefärbte Blättchen. Smp. 198°. R. Meyer und Spengler[1]), die mit Jodmethyl methylierten, geben 200° an. In starker Schwefelsäure tritt Rotfärbung ein. Die Analyse ergab für C und H Zahlen, die nicht auf den normalen Dimethyläther, sondern noch am ehesten auf ein dimolekulares Hydrat stimmten.

0,2278 g gaben 0,5970 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.
0,1821 g gaben 0,4751 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
0,2085 g verbrauchten 11,45 ccm $Ag/_{10}$ = 0,01717 g CH_3.

	Ber. für $[C_{10}H_{10}O_3(OCH_3)_2]_2 + H_2O$:	Gef.:	
C	71,54	71,47	71,15 %
H	4,60	4,26	4,31 „
$4CH_3$	8,13	8,24	— „ .

Kaliumsalz des Hydrochinonphthaleindimethyläthers. (?)

Aus dem Äther ließ sich auf die gleiche Weise wie beim Fluoran ein schön krystallisierendes farbloses Kaliumsalz gewinnen; nur muß die alkoholisch-alkalische Lösung auf die Hälfte eingeengt werden. Die Analyse ergab merkwürdigerweise Zahlen, die ebenfalls auf eine dimolekulare Verbindung mit 3 Atomen Metall hinweisen. Ähnliche Erfahrungen wurden bei der Methylierung des 2-Oxytritansäurelaktons und des 2, 4-Dioxytritansäurelaktons gemacht.[2])

0,3003 g gaben 0,0826 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{22}H_8O_2K_2 . C_{21}H_9O_2 . K(OCH_3)_4$:	Gef.:
K_3	12,77	12,62 %.

[1]) Ber. 36, 2960 (1903). [2]) Ann. Chem. 360, 202 (1908).

Kaliumsalz des Resorcinbenzeins.

3 g Resorcinbenzein werden in 10 ccm 10—15prozent. Kalilauge gekocht. Das Salz scheidet sich zunächst in Form einer schwarzen, flüssigen Masse ab, die beim Stehen an einem kühlen Orte zu langen, hellroten, feinen Nadeln, bei raschem Abkühlen in Eis zu hellroten Blättchen erstarrt. Die Krystalle werden über Glaswolle scharf abgesaugt, mit Natronlauge gewaschen, dann mehrmals rasch hintereinander auf Ton abgepreßt und im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet; sie schrumpfen dabei zu einer dunkelroten Masse zusammen. In Wasser spielend löslich, ebenso in Alkohol.

0,3540 g gaben 0,0957 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{19}H_{11}O_3K$:	Gef.:
K	11,96	12,08 %.

Natriumsalz des Resorcinbenzeins.

Wie das Kaliumsalz. Hellrote, glänzende Nadeln oder Blättchen.

0,3720 g gaben 0,0856 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{19}H_{11}O_3Na$:	Gef.:
Na	7,41	7,44 %.

Abschnitt 4.

Fluoresceinmethyläther.

Gemischter Äther, $C_{21}H_{14}O_5.C_{22}H_{16}O_5.H_2O$.

Alkoholische Dinatriumlösung aus 10 g Fluorescein (wie die Dikaliumsalzlösung [s. S. 269], 10 g Fluorescein, 5 g Stangennatron, 300 ccm Methylalkohol, 15 g Fluorescein) wird mit 15 g Jodmethyl 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und die Lösung in 1 l Wasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Ammoniak und Äther geschüttelt und nach dem Trocknen auf dem Tonteller mit 50 ccm kaltem Äthylalkohol behandelt. Das Ungelöste entspricht dem Dimethylester vom Smp. 208°. Die Alkohollösung scheidet beim Verdunsten feine orangegelbe Nädelchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren mit kaltem Alkohol exsiccatortrocken bei 164°—165° unter lebhaftem Schäumen schmelzen. Verhalten gegen Säuren s. S. 123.

0,1328 g gaben 0,3444 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.

0,2032 g verbrauchten 8,6 ccm Ag/10.

0,2151 g verbrauchten 9,35 ccm Ag/10.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5 . C_{22}H_{16}O_5 . H_2O$:	Gef.:	
C	71,27	70,72	— %
H	4,41	4,94	— „
$3\,CH_3$	6,20	6,35	6,52 „ .

Fluoresceindimethyläther vom Smp. 208°.

Darstellung nach O. Fischer.[1]) Der abgesaugte und auf dem Tonteller getrocknete Niederschlag wird 12—18 Stunden lang im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen; die ausgeschiedenen Nadeln werden nochmals in Äther gelöst. Aus dem Äther scheiden sich orangegelbe, bei 173°—174° sinternde Nadeln aus.

0,1220 g gaben 0,3170 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

	Ber. für $(C_{22}H_{16}O_5)_2 + 2\,H_2O$:	Gef.:
C	70,96	70,86 %
H	4,65	4,75 „ .

Übergießt man den Extraktionsrückstand auf einem Faltenfilter mit kaltem Methylalkohol, so krystallisieren aus dem Filtrat hellgelbe Nadeln, die etwas über 190° schmelzen.

0,1602 g gaben 0,4198 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

	Ber. für $(C_{22}H_{16}O_5)_2 + H_2O$:	Gef.:
C	71,54	71,46 %
H	4,60	4,48 „ .

Kocht man den Extraktionsrückstand mit Methylalkohol, so scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten meistens nur orangegelbe Nadeln ab. Läßt man die Lösung längere Zeit mit den Nadeln stehen, so lagert sich ein Teil meistens in dunkelrote Prismen um. Krystallisiert man nun nochmals aus kochendem Methylalkohol um, so erhält man ausschließlich oder doch vorwiegend die dunkelroten Prismen. Smp. 194°.

0,1567 g gaben 0,4163 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.
0,2300 g verbrauchten 12,00 ccm Ag/10.
0,3499 g verbrauchten 19,00 ccm Ag/10.

	Ber. für $(C_{22}H_{16}O_5)_2 + H_2O$:		Gef.:
C	72,18	72,45	— %
H	4,55	4,51	— „
$6\,CH_3$	8,20	7,83	8,15 „ .

Durch Trocknen bei 140° oder durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Essigester, aus dem sich der

[1]) Ber. 28, 397 (1895).

Körper in orangegelben Nadeln ausscheidet, wird der wasserfreie Dimethyläther vom Smp. 208° erhalten.

0,1712 g gaben 0,4606 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.
0,1947 g gaben 0,4483 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$:	Gef.:	
C	73,33	73,37	73,01 %
H	4,44	4,51	4,66 „
$2\,CH_3$	8,33	7,59	— „ .

Fluoresceinmonomethyläther vom Smp. 265°.

Das alkalisch-wäßrige Filtrat vom Dimethyläther 208° wird mit Essigsäure angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen wird er mit kaltem Alkohol geschüttelt und das Ungelöste mit Alkohol gekocht. Die Alkohollösung wird nach dem Erkalten stark eingeengt; der Äther scheidet sich dann in schwach gelblichen Krystallen ab. Smp. 265°—266°.

0,1901 g gaben 0,5052 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
0,1300 g gaben 0,3449 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_5$:	Gef.:	
C	72,08	72,46	72,35 %
H	4,04	4,25	3,93 „
CH_3	4,33	3,95	— „ .

Der Monomethyläther ist stark basisch; fällt man seine ammoniakalische Lösung mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich der anfänglich ausgeschiedene Niederschlag bei weiterem Zusatz wieder auf. Löst man 30 g Fluorescein in 100 ccm 33prozent. Kalilauge auf dem Wasserbad und fügt 60 g wasserbadwarmes Dimethylsulfat zu (heftige Reaktion), so wird hauptsächlich der Dimethyläther vom Smp. 208° gebildet. Das Reaktionsgemisch wird in $1^1/_2$ l verdünnte Natronlauge gegossen; weitere Verarbeitung wie oben.

Dimethyläther des Fluoresceins vom Smp. 198°.

30 g Fluoresceindinatriumsalz werden in drei Teilen zu je 10 g mit je 15 ccm Dimethylsulfat $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale (15 cm Durchmesser) erwärmt. Am nächsten Tage wird die zähe Masse dreimal mit je $1^1/_2$ l Wasser 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Rückstand möglichst zerkleinert und an der Luft getrocknet. Er wird dann zwei- bis dreimal je

8 Stunden lang mit 300—400 ccm Äther extrahiert; der Rückstand wird jedesmal herausgenommen, getrocknet und von neuem zerkleinert; er darf zuletzt keine klebrigen Teile mehr enthalten, sondern muß beim Trocknen zu einem gleichmäßigen Pulver zerfallen. Die gesamten Ätherauszüge werden auf etwa 100 ccm eingeengt und die Lösung bedeckt stehen gelassen; der Äther vom Smp. 198° krystallisiert dann in schönen farblosen Blättchen aus; das Filtrat liefert beim Verdunsten weitere Mengen nicht mehr ganz so reinen Äthers. Doch werden auch diese weitere Mengen durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol leicht rein erhalten.

0,1127 g gaben 0,2973 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.
0,2053 g verbrachten 10,3 ccm Ag/10.
0,2161 g verbrauchten 11,2 ccm Ag/10.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$:	Gef.:	
C	73,33	72,59	— %
H	4,44	4,61	— „
2 CH_3	8,33	7,53	7,77 „ .

Dimethyläther des Fluoresceins vom Smp. 255°.

Der durch den Äther nicht gelöste Extraktionsrückstand (siehe oben) wurde in einem Scheidetrichter mit $^1/_2$ l verdünntem Ammoniak und 300 — 400 ccm Äther tüchtig durchgeschüttelt. Ammoniak und Äther werden abfiltriert; ist das zurückbleibende, meist krystallinische Pulver stark braun gefärbt, so wird es nochmals mit Ammoniak und Äther behandelt. Dann wird es mit Methylalkohol etwas geschüttelt und stehen gelassen, und dann zunächst mit wenig, dann mit viel Methyl- oder Äthylalkohol gekocht. Aus dem Alkohol krystallisiert der neue Dimethyläther in kleinen farblosen Prismen vom Smp. 255°; auch die in Alkohol ungelöst bleibende Portion ist rein und zeigt denselben Schmelzpunkt. Weitere Eigenschaften s. S. 122.

0,1275 g gaben 0,3417 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.
0,1913 g gaben 0,5141 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
0,2367 g verbrauchten 13,4 ccm Ag/10.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$:	Gef.:	
C	73,33	73,09	73,29 %
H	4,44	4,88	4,65 „
2 CH_3	8,33	8,49	— „ .

In dem Extraktionsrückstand selbst muß der Körper in anderer Form (als Chlorid einer Trimethylverbindung?) enthalten sein, da sich dieser Rückstand schon in kaltem Methylalkohol glatt löst.

Die ammoniakalische Lösung (s. oben) enthält Fluorescein und den Monomethyläther vom Smp. 265°—266° die ätherische Lösung noch etwas Dimethyläther vom Smp. 198°, und Dimethyläther vom Smp. 208°. Die wäßrig-sauren Lösungen vom Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser geben beim Versetzen mit Ammoniak und Durchschütteln mit Äther dieselben Körper, also auch noch etwas Dimethyläther vom Smp. 255°; doch lohnt sich hier wegen den geringen Mengen, in den anderen Lösungen und Mutterlaugen wegen der umständlichen Trennung die Weiterverarbeitung nicht.

Abschnitt 5.

Oxoniumsalze.

Chlorid des α-Resorcinbenzeins.

4 g α,β-Resorcinbenzeingemisch werden auf einem Faltenfilter mit einer wasserbadwarmen Mischung von 20 g starker Salzsäure und 40 g Alkohol übergossen. Die sich ausscheidenden gelben Blättchen sind analysenrein, aber noch etwas bräunlich gefärbt. Das α-Resorcinbenzein allein liefert ganz hellgelbe Nädelchen oder Blättchen.

0,1272 g gaben 0,3265 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1421 g gaben 0,3645 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,2298 g verbrauchten 0,1022 g AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3$.HCl:	Gef.:	
C	70,15	70,00	69,95 %
H	4,15	4,27	4,22 „
Cl	10,90	10,95	„ .

Die Salzsäure geht bei trockenem Erhitzen auf 140° weg, ohne daß der Körper sonst eine Zersetzung erleidet.

Chlorid des β-Resorcinbenzeins.

4 g α,β-Resorcinbenzeingemisch oder β-Resorcinbenzein werden in 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken 4—5 ccm reine, rauchende Salzsäure zugefügt. Bräunlich-gelbe, längliche Blättchen oder Nadeln.

0,1436 g gaben 0,3651 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.
0,1083 g gaben 0,2757 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
0,1504 g verbrauchten 0,0664 g AgCl.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_2 . 3\,HCl + C_2H_5OH$:	Gef.:	
C	69,44	69,34	69,35 %
H	4,51	4,25	4,44 „
Cl	10,46	10,90	„ .

Chlorid des γ-Resorcinbenzeins.

Behandelt man γ-Resorcinbenzein genau wie das α,β-Resorcinbenzeingemisch mit warmer oder auch mit kalter alkoholischer Salzsäure, so krystallisieren aus dem Filtrat gewöhnlich die gelben, etwas bräunlich gefärbten Nadeln des α-Resorcinbenzeins aus. Manchmal — es konnte nicht festgestellt werden, von welchen Umständen es abhängt — scheiden sich statt der Nadeln nur tief stahlblaue, rhombische, breite Blättchen ab, die offenbar das Chlorid des unzerlegten γ-Resorcinbenzeins darstellen. Blaue Blättchen mit gelben Nadeln gemischt kommen nie vor, es wird stets nur das eine oder das andere Chlorid gebildet.

0,1154 g gaben 0,2934 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.
0,1353 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1412 g verbrauchten 0,0606 g AgCl.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 . 4\,HCl + H_2O$:	Gef.:	
C	69,30	69,33	69,13 %
H	4,10	4,40	4,30 „
Cl	10,79	10,55	— „ .

Resorcinbenzeinsulfat.

5 g Resorcinbenzein werden mit 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt, 2 ccm reine Schwefelsäure unter Umschwenken zugefügt und rasch filtriert. Gelbe, violett glänzende Nädelchen. Sämtliche Oxoniumsalze werden auf gehärtetem Filter abgesaugt, mit der entsprechenden Säuremischung gewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Das Sulfat zersetzt sich bei 240°—245°.

0,1539 g gaben 0,3349 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
0,3456 g gaben 0,2006 g $BaSO_4$.
0,3152 g gaben 0,1875 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_3.SO_4$:	Gef.:	
C	59,06	59,34	— %
H	3,88	3,94	— „
S	8,29	7,95	8,15 „ .

5 g Resorcinbenzein, fein gepulvert, werden mit $^3/_4$ l wäßriger 25 prozentigen Schwefelsäure gekocht und in $^3/_4$ l 40—50 prozent. Schwefelsäure hineinfiltriert. Die ausgeschiedenen gelben Nadeln werden abgesaugt und ohne zu waschen getrocknet. Schwefelbestimmung II oben.

Wäscht man die gelben Nadeln während des Absaugens mit reinem Wasser nach, so wandeln sie sich in kurzem in rote, glänzende Nadeln um, die sich bei 285°—286° zersetzen.

0,1039 g gaben 0,2470 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1390 g gaben 0,3324 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.
0,3251 g gaben 0,1210 g $BaSO_4$.
0,2583 g gaben 0,0967 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{19}H_{12}O_3)_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$:	Gef.:	
C	65,04	64,83	65,21 %
H	4,12	4,36	4,26 „
S	4,56	5,10	5,11 „ .

Ammoniumsalz des Monoacetylresorcinbenzeinsulfats.

10 g Resorcinbenzein werden mit Essigsäureanhydrid in einem Mörser fein verrieben und dann in Essigsäureanhydrid (im ganzen 100 g) aufgeschlämmt, 2 ccm starke Schwefelsäure unter Umschwenken zugegeben und sofort durch ein Faltenfilter filtriert. Das abgeschiedene gelbe Pulver wird abgesaugt, mit dem 2—3 fachen seines Volums mit ganz verdünnter Schwefelsäure verrührt und nun Ammoniak vorsichtig zugesetzt, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist; ein kleiner Teil soll ungelöst bleiben. Es wird dann abfiltriert; riecht das Filtrat nicht mehr nach Ammoniak, so wird noch so lange Ammoniak zugesetzt, bis der Geruch eben bestehen bleibt. Hat man die richtigen Verhältnisse getroffen, so scheidet sich beim Stehen über Nacht das Ammoniumsalz in glitzernden, roten Nädelchen ab. Hat sich nichts abgeschieden, so fährt man vorsichtig mit dem Zusatz von Ammoniak fort. Errät man den richtigen Punkt nicht, so scheidet sich bei Zusatz von zu viel Ammoniak eine schwarze Schmiere ab, die allmählich zu einem orangegelben Krystallbrei erstarrt. Man

löst dann am besten diesen Brei oder die Schmiere vorsichtig in verdünnter Natronlauge auf, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und setzt dann sofort wieder tropfenweise Ammoniak zu, bis sich der Niederschlag eben ganz gelöst hat; beim Stehen scheiden sich dann wieder die roten Nädelchen des Salzes aus.

0,1602 g gaben 0,3218 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
0,1290 g gaben 3,75 ccm N bei 25,5° und 713 mm.
0,1817 g gaben 6,0 ccm N bei 27° und 717 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{11}O_2.OOC.CH_3 + H_2O + H_2SO_4 + NH_3$:	Gef.:	
C	54,42	54,74	— %
H	4,53	4,49	— „
N	3,02	3,02	3,42 „ .

Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes nicht die Base, sondern das Sulfat in glänzenden, gelben Nädelchen ab. Verjagt man das Ammoniak auf dem Wasserbad, so krystallisiert ein Gemenge von Resorcinbenzein und dem Ammoniumsalz aus.

Chlorid des Dimethylresorcinbenzeins.

Dimethylresorcinbenzein oder die reine Methyl- oder Äthylalkoholverbindung wird mit rauchender Salzsäure übergossen und dann durch Zusatz von Wasser in der Wärme gelöst. Das erkaltete Filtrat wird mit ungefähr dem gleichen Raumteil rauchender Salzsäure versetzt. Das Chlorid scheidet sich dann in langen, feinen, gelben Nädelchen aus.

0,1580 g gaben 0,3332 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,1348 g gaben 0,0851 g AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_4 + H_2O + 2\,HCl$:	Gef.:
C	59,57	59,39 %
H	4,72	5,08 „
Cl	16,78	15,38 „ .

Kocht man Dimethylresorcinbenzein mit 20prozentiger Schwefelsäure, so löst es sich auf; beim Erkalten krystallisiert das Sulfat in langen, schmalen, gelblichen Blättchen aus. Chlorid und Sulfat lösen sich glatt in kaltem Wasser.

Rotes Eisessigfluorescein.

20 g gewöhnliches rotes Fluorescein werden mit 200 ccm Eisessig eine Stunde lang gekocht. Ungelöst bleibt ein dunkel-

rotes, krystallinisches Pulver, das sich leicht in heißem Alkohol löst.

0,1467 g gaben 0,3816 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,1746 g gaben 0,4554 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_4 + CH_3COOH$:	Gef.:	
C	70,89	70,94	71,13 %
H	3,74	3,69	3,72 „ .

Gelbes Eisessigfluorescein.

Dinatriumsalzlösung aus 10 g Fluorescein oder die alkalische Lösung irgend eines anderen gelben Fluoresceins wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit 100 ccm Eisessig versetzt und der Äther abdestilliert. Schon in der Wärme scheidet sich ein Teil, beim Erkalten ein weiterer Teil des Acetats in goldgelben, grünlich schimmernden Blättchen ab, die etwa 8 Tage lang im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden.

0,1425 g gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
0,1436 g gaben 0,3535 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_5 . CH_3COOH$:	Gef.:	
C	67,34	67,55	67,13 %
H	4,08	4,16	4,29 „ .

Phenolat des Fluoresceins.

3 g rotes Fluorescein werden mit 130 g Phenol gekocht und durch einen gewärmten Trichter filtriert. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse so lange mit kaltem reinem Äther oder reinem Benzol behandelt, bis alles Phenol herausgelöst ist. Die Phenolverbindung bleibt dann als gelbes Pulver oder in Form feiner, gelber Blättchen zurück.

0,1219 g gaben 0,3179 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5)_2 + H_2O + C_6H_5 . OH$:	Gef.:
C	71,13	71,12 %
H	4,12	4,4 „ .

Fluoresceinchlorid.

A. v. Baeyer[1]) bespricht in seiner letzten Veröffentlichung die Gattermannsche[2]) Darstellung des Chlorids, und weist darauf hin, daß die von Gattermann angewandte Temperatur von 180° unnötig hoch ist, und gewöhnliche Temperatur dazu ausreicht. In der in München eingereichten Dissertation meines Schülers H. Hurt[3]) ist bereits gezeigt, daß das Chlorid sehr leicht in der Kälte rein zu erhalten ist, indem man Fluorescein in Alkohol suspendiert und Salzsäure in Gasform einleitet; es scheidet sich dann in Blättchenform aus. Eleganter für die Darstellung fast aller Oxoniumchloride ist die von mir für das Resorcinbenzein[4]) angegebene Methode, die Substanz auf einem Filter mit wasserbadwarmer alkoholischer Salzsäure zu übergießen[5]); die Wasserbadwärme hat hier nicht den Zweck der Reaktionsbeschleunigung — die Umwandlung geschieht fast immer schon in der Kälte —, sondern den Zweck, das Salz so lange gelöst zu halten, bis die Lösung den Filter passiert hat. Das Fluoresceinchlorid krystallisiert, auf diese Weise dargestellt, in alkoholhaltigen, gelben, grünlich glänzenden hexagonalen Blättchen. Gegen 270° zersetzt.

	Ber. für $(C_{20}H_{12}O_5.HCl)_4 + 4C_2H_5.OH + H_2O$:	Gef.:	
C	63,00	63,14	62,86 %
H	4,64	4,53	4,73 „
Cl	8,47	8,36	— „ .

Fluoresceinsulfat.

5 g gelbes Fluorescein werden mit 200 ccm 20—25 prozent. wäßriger Schwefelsäure gekocht und kochend filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert das Sulfat in krystallinischen Körnchen aus.

---

[1]) Ann. Chem. 372, 107 (1910).

[2]) Ber. 32, 1135 (1899).

[3]) H. Hurt, Über ein in Gegenwart von Alkali aus Benzil und Resorcin entstehendes Kondensationsprodukt, München 1903, S. 38.

[4]) Dies. Journ. [2] 78, 540 (1908).

[5]) Die besten Konzentrationen für andere Säuren siehe dies. Journ. [2] 74, 408 (1906).

0,1589 g gaben 0,0432 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{20}H_{11}O_5)_2H_2SO_4$:	Gef.:
S	4,19	3,71 %.

Chlorid des farblosen Dimethylfluoresceins vom Smp. 198°.

1—2 g der Dimethylverbindung werden in 25—50 ccm wäßriger starker Salzsäure kochend gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Chlorid als gelbes Pulver aus. Durch Wasser wird es sofort zerlegt; ebenso durch kalten Alkohol; man kann diese Zerlegung des Salzes durch Alkohol benutzen, um die Dimethylverbindung ganz farblos zu erhalten.

0,2466 g gaben 0,0594 g AgCl.

	Ber. für $(C_{22}H_{16}O_5)_2.2HCl$:	Gef.:
Cl	6,16	5,95 %.

Trimolekulares Chlorid des farbigen Dimethylfluoresceins vom Smp. 208°.

3 g Dimethylverbindung werden in 200 ccm 2prozent. wäßriger Salzsäure kochend gelöst. Aus dem Filtrat krystallisiert das Chlorid in prächtigen roten Nadeln aus. Gegen 120° zersetzt.

0,1760 g gaben 0,4163 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.
0,2027 g gaben 0,0546 g AgCl.

	Ber. für $(C_{22}H_{16}O_5)_3 + 4H_2O + 2HCl$:	Gef.:
C	64,75	64,50 %
H	4,73	5,04 „
Cl	5,78	6,66 „ .

Monomolekulares Chlorid.

Darstellung wie beim Resorcinbenzeinchlorid mit methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure. Die methylalkoholische Lösung wird mit 30 ccm, die methylalkoholische mit 50 ccm Wasser versetzt; scheiden sich dabei gelbe Flocken aus, so wird nach etwa einer Stunde davon abfiltriert. Nach 12 bis 24 Stunden krystallisiert das Salz in großen, dunkelroten Prismen mit blauem Oberflächenglanz aus. Schäumen gegen 120°.

0,1613 g gaben 0,3586 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.
0,163 g gaben 0,0522 g AgCl.
0,1585 g gaben 0,0522 g AgCl.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_5.HCl + 2H_2O$:	Gef:	
C	61,04	60,63	— %
H	4,85	4,95	— „
Cl	8,20	7,91	8,19 „ .

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin;[1])

von

B. W. van Eldik Thieme.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kerzenfabrik „Gouda" Holland.]

Eine systematische Untersuchung der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf den Glycerinester einer gesättigten einbasischen Säure ist bis heute nicht ausgeführt. Zahlreiche Untersuchungen liegen vor über die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure resp. Triolein[2]); aus den verschiedenen Ergebnissen geht hervor, daß der Verlauf der Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure ⟶ Triolein noch nicht ganz aufgeklärt ist. Allgemein wird angenommen, daß die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Glycerinester gesättigter einbasischer Fettsäuren von geringer Bedeutung ist. Lewkowitsch schreibt[3]):

„Der Chemismus der Einwirkung der Schwefelsäure auf die gesättigten Glyceride ist von geringer praktischer Bedeutung, da die sulfonierten Verbindungen (der Glyceride sowohl, als auch der gesättigten Fettsäuren) bald darauf durch Kochen mit Dampf wieder zersetzt werden und die gesättigten Säuren fast unverändert liefern."

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Diss. des Verfassers, Delft 1911.
[2]) Techn. der Fette u. Öle von Hefter, S. 469—486.
[3]) Chem. Technologie 1905, T. II, S. 623.

Bekanntlich haben Grün und Theimer[1]) die Schwefelsäure benutzt, um das Distearochlorhydrin abzubauen; als Produkte erhielten sie: Monostearin, Stearinsäure und Monostearochlorhydrin.[2])

Eine ausgedehntere Arbeit über die Spaltung der Fette haben Grün und Corelli[3]) in Angriff genommen. Untersucht wurde die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Tripalmitin und Tristearin. Sie erhielten als Produkte: Palmitinsäure und Dipalmitin resp. Stearinsäure und Distearin. In keinem Falle gelang es, auch nur Spuren von Monoglycerid nachzuweisen.

Ihre Behauptung[4]), „daß bei der Schwefelsäureverseifung neben den Produkten der totalen Spaltung nur Diglyceride entstehen", ist jedoch unrichtig. Auch Monoglyceride konnte ich isolieren.

Ich untersuchte die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin, weil dieses Glycerid vollkommen rein aus Tangkallakfett zu isolieren ist und ich große Mengen dieses Fettes zu meiner Verfügung hatte.

Meine erste Aufgabe war nun die Darstellung von α- und β-Mono- und Diglyceriden. Romburgh[5]) und später Guth[6]) und Krafft[7]) stellten Mono- und Diglyceride dar durch Erhitzen der Alkalisalze der Fettsäuren mit α-Monochlorhydrin resp. α- oder β-Dichlorhydrin. Vorausgesetzt, daß bei dieser Reaktion keine Umlagerung stattfindet, ist man aus der Darstellungsweise auch darüber unterrichtet, ob es sich um ein α- oder β-Glycerid handelt. Diese Methode, die bis heute allgemein verwendet wurde, kann ich aber nicht empfehlen; immer entstehen dabei Gemenge von verschiedenen Glyceriden. Die Ursache liegt in dem Auftreten von freiem Alkali (infolge der Einwirkung der OH-Gruppen der Hydrine auf die Lau-

---

[1]) Ber. 40, 1793 u. 1800.

[2]) Unabhängig von Grün habe ich die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin studiert. Siehe „Koninklijke Akademie van Wetenschappen", Amsterdam, 24. April 1908, S. 849.

[3]) Corelli, Inaug.-Diss., Zürich 1909.

[4]) Handb. Techn. der Öle u. Fette. Ubbelohde 3, 338.

[5]) J. B. 1881, 508. [6]) Inaug.-Diss. Rostock 1902.

[7]) Ber. 36, 4339.

rinate), wodurch eine partielle Verseifung der Halogenhydrine stattfindet.

Einwirkung von Natriumlaurinat auf α-Dichlorhydrin.

In einen Kolben wurden 60 g Natriumlaurinat und 17,5 g α-Dichlorhydrin (Molekularmenge) gebracht. Der Kolben wurde mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein Natronkalkchlorcalciumrohr eingesetzt war, verschlossen. Im Glycerinbad wurde der Kolben bei einer Temperatur von 140°—150° neun Stunden lang unter häufigem Umschütteln erhitzt. Das dunkel gefärbte Produkt wurde zur Entfernung des Chlornatriums mit warmem Petroleumäther im Wasserbade erhitzt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthers wurden erhalten 55,0 g Gemenge von Glyceriden. 42,5 g dieses Reaktionsproduktes wurden gelöst in 60 ccm 95prozent. Alkohol; diese Lösung wurde fraktioniert krystallisiert.

Bei 17° erhalten 10,6 g mit Vers.-Zahl 259,0 Fr. I.
Bei 10° erhalten 12,5 g mit Vers.-Zahl 254,8 Fr. II.
Bei 0° erhalten 6,5 g mit Vers.-Zahl 250,5 Fr. III.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurden aus dem Filtrat erhalten 10 g Substanz (Vers.-Zahl 276,6) von einer butterähnlichen Zusammensetzung. Sie war chlorhaltig. Die Verseifungszahlen von Trilaurin, Dilaurin und Monolaurin sind 263,8, 246,1 und 204,7. Durch Umkrystallisieren von Fraktion I aus 95prozent. Alkohol wurde Trilaurin erhalten.

2,3235 g verbrauchten zur Verseifung 0,6131 g KOH.
Ber. Vers.-Zahl: 263,8 Gef.: 263,9.

Bei der Reaktion ist also hauptsächlich ein Gemenge von Trilaurin und Dilaurin gebildet worden.

Einwirkung von Natriumlaurinat auf α-Monochlorhydrin.

Im Kolben wurden abgewogen 40 g Natriumlaurinat und 20 g α-Monochlorhydrin (Molekularmenge) und im Glycerinbad bei einer Temperatur von 110° vier Stunden lang erhitzt. Das Produkt wurde mit warmem Ligroin extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben 50,0 g Substanz. Die

Lösung von 42,5 g in 150 ccm 60prozent. Alkohol wurde fraktioniert krystallisiert.

Bei 20° erhalten 3,5 g mit Vers.-Zahl 247,8 Fr. I.
Bei 10° erhalten 1,5 g mit Vers.-Zahl 253,8 Fr. II.
Bei 5° erhalten 6,5 g mit Vers.-Zahl 207,0 Fr. III.

Fraktion I und II sind Gemenge von Dilaurin und Trilaurin, während Fraktion III hauptsächlich aus Monolaurin besteht. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein stark chlorhaltiges Produkt, das nicht weiter untersucht wurde; seine Verseifungszahl war 267,7.

Einwirkung von Bleilaurinat auf α-Dichlorhydrin.

32,0 g Bleiseife und 10 g α-Dichlorhydrin (die Molekularmenge ist nur 6,8 g α-Dichlorhydrin) wurden im Glycerinbade bei 140°—150° 6 Stunden lang erhitzt, das Produkt wurde mit Ligroin extrahiert. Nach dem Verdunsten blieben 24,5 g Substanz zurück.

21,0 g wurden gelöst in 100 ccm 95prozent. Alkohol und diese Lösung wurde fraktioniert krystallisiert.

Bei + 2° erhalten 8,9 g mit Vers.-Zahl 257,6.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand gelöst in 70 ccm Ligroin.

Bei 14° erhalten 3,0 g mit Vers.-Zahl 248,3.
Bei 2° erhalten 4,5 g mit Vers.-Zahl 259,8.

Nach Abdunsten des Petroläthers war der Rückstand flüssig und stark chlorhaltig.

Aus der Untersuchung ergibt sich also, daß kein einheitliches Produkt erhalten wurde, sondern immer ein Gemenge von Glyceriden. Guth und Hafner[1]) teilen hierüber nichts mit. Nur in der Arbeit von Krafft[2]) fand ich diese Tatsache wohl erwähnt bei einer Darstellung von Monomyristin. Eine Erklärung dieses Auftretens von Di- und Triglycerid gibt Krafft aber nicht.

Ich fand die Erklärung in folgendem: Erhitzt man in einem Kolben wasserfreies Glycerin mit trockenem Natriumlaurinat (unter Zugabe eines Körnchens Phenolphthalein) auf 100°, so tritt nach kurzer Zeit eine alkalische Reaktion auf (Rotfärbung), also eine Dissoziationserscheinung. Erhitzt

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1904. [2]) Ber. 36, 4339.

man wasserfreies Glycerin mit trockener Seife, so tritt Esterbildung auf:

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + NaOR = CH_2OH - CHOH - CH_2OR + NaOH \quad (R = C_{11}H_{23}CO).$$

Das wasserfreie Glycerin habe ich dargestellt durch Destillation von 150 g Glycerin von 99,5 %. Nur die mittelste Fraktion (50 g) wurde aufgefangen. 1,0620 g dieses Glycerins, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, verloren nur 0,001 g oder 0,09 %.

Im Kolben wurden abgewogen 55 g trocknes Natriumlaurinat und 40 g wasserfreies Glycerin, der Kolben mit einem Natronkalk-Chlorcalciumrohr versehen und im Glycerinbad 2 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Kolben wurde nach Reinigung und Trocknen im Mörser zerstampft und mit Ligroin übergossen. Nach Filtrieren und Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 0,0223 g Substanz. Zur Verseifung waren hierzu nötig 11,4 mg KOH. Wir sehen also, daß nur geringe Esterbildung aufgetreten ist; das NaOH ist auch viel mehr dissoziiert als das Glycerin, und wo beide Basen sich um dieselbe Fettsäure streiten, kann das Glycerin nur sehr wenig Fettsäure binden.

Noch einmal wurden 20 g Glycerin (wasserfrei) und 24 g Seife im Kolben 4 Stunden lang auf 105° erhitzt, das Produkt in 100 ccm 60prozent. Alkohol gelöst.

Zur Neutralisation waren nötig 2,5 ccm n/10 HCl; vorhanden waren also 10 mg NaOH.

Um die Einwirkung von Bleilaurinat auf wasserfreies Glycerin kennen zu lernen, wurden 24 g Bleiseife und 18 g Glycerin (wasserfrei) 4 Stunden lang auf 140° erhitzt; die Seife mit HCl gekocht, die Laurinsäure mit Wasser gewaschen und filtriert.

2,6830 g Substanz brauchten zur Neutralisation 0,5951 g KOH; zur Verseifung 0,7161 g KOH. Die Säurezahl ist 221,8; die Verseifungszahl 266,9; die Esterzahl ist also 45,1.

Wir sehen daraus, daß die Esterbildung bei der Einwirkung von Bleiseife auf Glycerin größer ist, als bei der von Natronseife auf Glycerin. Das Bleihydroxyd ist, ja auch viel weniger dissoziiert, als das NaOH. Das gleichzeitige Auftreten von α- und β-Dilaurin und von Trilaurin bei der Einwirkung von Natriumlaurinat auf α-Dichlorhydrin läßt sich nach folgendem Schema erklären:

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + 2\,NaOR = CH_2OR - CHOH - CH_2OR + 2\,NaCl.$$

$$CH_2OR - CHOH - CH_2OR + NaOR = CH_2OR - CHOR - CH_2OR + NaOH.$$

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl + NaOH = CH_2OH - CHOH - CH_2Cl + NaCl.$$

$$CH_2OH - CHOH - CH_2Cl + NaOR = CH_2OH - CHOH - CH_2OR + NaCl.$$

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OR + NaOR = CH_2OH - CHOR - CH_2OR + NaOH.$$

Neben α-Dilaurin ist auch β-Dilaurin entstanden. Hieraus geht hervor, daß die Reaktion von Guth uns kein einheitliches Produkt geben kann.

Auch die Bildung von chlorenthaltenden Glyceriden ist leicht zu erklären:

$$CH_2Cl - CHOH - CH_2OH + NaOR = CH_2Cl - CHOH - CH_2OR + NaOH.$$

Es ist nun auch leicht verständlich, warum man in der Literatur so verschiedene Schmelzpunkte für die Mono- und Diglyceride findet. Als Beispiel erwähne ich das Monopalmitin. Berthelot gibt 58° an, Chittenden und Smith[1]) 72° und Guth[2]) für α-Monopalmitin 65°. Krafft[3]) gibt für sein α-Monopalmitin vorläufig als Schmelzpunkt 72° an und teilt mit, daß er „also jedenfalls höher liegt wie nach der älteren Angabe von 58°".

Ein anderer Weg zur Darstellung von α- und β-Mono- und Dilaurin wurde von mir eingeschlagen.

β-Monolaurin.

Läßt man auf α-Dichlorhydrin Chlorsulfonsäure einwirken, dann bildet sich $CH_2Cl - CHOSO_3H - CH_2Cl$. Erhitzt man diese Verbindung mit Laurinsäure, so entsteht $CH_2Cl - CHOR - CH_2Cl$. Mit NaJ in alkoholischer Lösung wird letztere Substanz zum Teil umgewandelt in die J-Verbindung.

Nach Erhitzen mit $AgNO_2$ entsteht daraus der salpetrigsaure Ester. Durch Verseifung entsteht zuletzt β-Monolaurin. Dieser Weg sieht ja sehr umständlich aus; die Reaktionen gehen aber sehr leicht von statten. Grün und

[1]) Amer. Chem. Journ. 6, 217 (1884—1885).
[2]) Diss. S. 13. [3]) Ber. 36, 4342.

Theimer[1]) sind zum Teil auch diesem Wege gefolgt; sie waren die ersten, welche auf diese Weise α- und β-Mono- und Diglyceride dargestellt haben.

In einem Erlenmeyerkolben habe ich abgewogen 10 g α-Dichlorhydrin. Unter Eiskühlung wurden hinzugefügt (in kleinen Portionen) 9,0 g Chlorsulfonsäure (molekulare Menge). Der Inhalt des Kolbens wurde ganz fest. Es hatte sich $CH_2Cl-CHOSO_3H-CH_2Cl$ gebildet. Nach Zugabe von 20 g Laurinsäure (15,5 g ist die molekulare Menge) wurde der Kolben mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein langes gläsernes Rohr (am Ende kapillar ausgezogen) eingesetzt war, gut verschlossen und im Wasserbade $1^1/_4$ Stunde lang auf 45° erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich das Gleichgewicht eingestellt:

$$CH_2Cl-CHOSO_3H-CH_2Cl + ROH \rightleftarrows CH_2Cl-CHOR-CH_2Cl + H_2SO_4.$$

Die Schwefelsäure ist wahrscheinlich nicht als solche anwesend doch zum Teil verbunden mit Laurinsäure als Additionsprodukt oder verbunden mit der Gruppe =CHOR als Additionsprodukt (siehe später).

Nach Zugabe von 50 ccm Äther, 50 ccm Ligroin und 50 ccm Wasser wurde der Kolben kräftig geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde das saure Wasser abgehebert und der Äther verdunstet. Der Rückstand wurde gelöst in 100 ccm 95prozent. Alkohol und die Laurinsäure neutralisiert mit alkoholischem KOH; nach Zugabe von 70 ccm Wasser wurde die Lösung mit Ligroin durchgeschüttelt. Nach Verdunsten des Ligroins blieben 18,8 g $CH_2Cl-CHOR-CH_2Cl$ (78% Ausbeute), eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit. Diese wurde im Vakuum destilliert bei 180°—181° (Druck 4 mm).[2]) Das Destillat war farblos, löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in 60prozent. Alkohol.

1,8675 g verbrauchten zur Verseifung 0,9840 g KOH.

Vers.-Zahl Ber.: 541,3 Gef.: 526,9.

Erhalten wurden 1,1950 g Laurinsäure.

Ber.: 64,3 Gef.: 63,9 %.

0,8370 g gaben 0,750 g AgCl.

Cl Ber.: 22,7 Gef.: 22,1 %.

---

[1]) Ber. 40, 1792.

[2]) Dieses hohe Vakuum wurde erhalten mit einer Ölluftpumpe der Siemens-Schuckert-Werke.

Ein ganz reines Produkt wurde also nicht erhalten; auch geringe Mengen α-Monolaurochlorhydrin, $CH_2OH - CHOR - CH_2Cl$, sind anwesend.

Nach der Gleichung:

$$CH_2Cl - CHOSO_3H - CH_2Cl + ROH \rightleftarrows CH_2Cl - CHOR - CH_2Cl + H_2SO_4$$

hat die abgespaltene Schwefelsäure bei der Reaktionstemperatur (45°) zum Teil eingewirkt auf die Gruppe $-CH_2Cl$ unter Bildung von CH_2OSO_3H und HCl. Die Gruppe $-CH_2OSO_3H$ ist mit Wasser übergegangen in $-CH_2OH$ und H_2SO_4.

Grün und Theimer[1]) lösen bei der Darstellung von Distearochlorhydrin die Fettsäuren auf in der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure. Diese große Menge Schwefelsäure wirkt aber ungünstig auf die Ausbeute.

Um in Dichlormonolaurin, $CH_2Cl - CHOR - CH_2Cl$, das Halogen durch eine OH-Gruppe zu ersetzen, wurde die Substanz mit $AgNO_2$ erhitzt.[2]) Nun ist bekannt, daß in organischen Chloriden das Chlor sehr fest gebunden ist; das Jod in Jodderivaten ist jedoch leichter auszuwechseln. Ich habe darum die Verbindung $CH_2Cl - CHOR - CH_2Cl$ durch Erhitzen mit NaJ in äthylalkoholischer Lösung (99,5prozent.) teilweise in die J-Verbindung umgewandelt. 15 g dieser Cl—J-Verbindung wurden mit 15 g $AgNO_2$ 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, der salpetrigsaure Ester durch Zugabe von $^1/_2$ ccm HCl verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten hinterblieb eine Flüssigkeit, welche in 50 ccm Ligroin gelöst wurde. Das β-Monolaurin fiel bei 0° aus. Erhalten 2,3 g ($\pm$ 28% Ausbeute). Die letzten Spuren Halogen konnten durch Umkrystallisieren nur mühsam entfernt werden. Ich habe darum 10 g rohes β-Monolaurin noch einmal mit 5 g $AgNO_2$ 9 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Produkt wurde mit 200 ccm Äther extrahiert. Diese Lösung überließ ich 24 Stunden lang der Ruhe; ein wenig fein zerteiltes Silber setzte sich ab. Nach Filtrieren und Verdunsten des Äthers wurde die Substanz noch so viele Male aus Ligroin umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt[3]) der Krystalle sich nicht mehr änderte. Diese waren praktisch halogenfrei.

[1]) Ber. 40, 1793. [2]) Brühl, Ber. 31, S. 1350.

[3]) Der Schmelzpunkt wurde immer mit der krystallinischen Substanz bestimmt.

3,00 g Monolaurin verbrauchten zur Verseifung 0,6140 g KOH.
Vers.-Zahl Ber.: 204,7 Gef.: 204,6.

Smp. 60,5°. Grün und von Skopnik[1]) geben 58,5° an. Es ist löslich in Äther, 95prozent. Alkohol und in warmem 60prozent. Alkohol. Schwer löslich in Ligroin.

α-Monolaurin.

Zu 18,7 g β-Dibromhydrin wurden unter Eiskühlung zugesetzt 10 g Chlorsulfonsäure (Molekularmenge). Nach Zugabe von 20 g Laurinsäure (geringer Überschuß) wurde $1^1/_4$ Stunde lang auf 45° erhitzt. Das Produkt wurde aufgenommen mit 50 ccm Äther und 50 ccm Ligroin; diese Lösung wurde durchgeschüttelt mit 50 ccm Wasser. Nach Abhebern des sauren Wassers und Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand gelöst in 100 ccm 95prozent. Alkohol. Nach Neutralisation der Laurinsäure und Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die Lösung dreimal ausgeschüttelt mit 100 ccm Ligroin.

Erhalten 26,6 g rohes β-Dibrommonolaurin, $CH_2Br - CHBr - CH_2OR$ (77% Ausbeute). Die Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert bei 197°—198° und 3 mm Druck. Das Destillat war eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, leicht löslich in Äther, 95prozent. Alkohol und in Ligroin.

2,00 g verbrauchten zur Verseifung 0,8355 g KOH.
Vers.-Zahl Ber. für $CH_2Br - CHBr - CH_2OR$: 421,0 Gef.: 417,7.
0,5760 g gaben 0,5490 g AgBr.
Br Ber.: 39,9 Gef.: 40,5%.

17 g Dibrommonolaurin wurden mit 17 g $AgNO_2$ 6 Stunden lang auf 110° erhitzt. Erhalten 3,0 g rohes α-Monolaurin (26% Ausbeute). Auch hier wurden 10 g rohes α-Monolaurin noch einmal mit 5 g $AgNO_2$ 9 Stunden lang auf 100° erhitzt usw.

3,00 g verbrauchten zur Verseifung 0,6135 g KOH.
Vers.-Zahl Ber. für $CH_2OH - CHOH - CH_2OR$: 204,7 Gef.: 204,5.
Smp. 58,9°. Grün und von Skopnik[2]) finden 52,0°; Krafft findet 59,0°.[3])

β-Dilaurin.

Diese Verbindung wurde erhalten aus Dilaurochlorhydrin, $CH_2Cl - CHOR - CH_2OR$. In einem Erlenmeyerkolben

[1]) Ber. 42, 3755; 43, 1290.
[2]) Ber. 42, 3755. [3]) Ber. 36, 4342.

wurden 9,5 g α-Monochlorhydrin abgewogen. Unter Eiskühlung ließ ich 20 g Chlorsulfonsäure (molekulare Menge) tropfenweise zufließen. Das Reaktionsprodukt war eine dicke, hellbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach Zugabe von 40 g Laurinsäure (34,3 g ist die Molekularmenge) erhitzte ich den Kolben $1^1/_4$ Stunde lang auf 45°. Das Produkt wurde aufgenommen mit 100 ccm Äther und 75 ccm Ligroin und mit 75 ccm Wasser geschüttelt. Nach Abhebern des sauren Wassers, Verdunsten des Äthers und Neutralisieren der freien Laurinsäure wurde das Dilaurochlorhydrin ausgeschüttelt mit Ligroin. Es hinterblieben 20 g Flüssigkeit.

1,576 g brauchten zur Verseifung 0,6007 g KOH.

Vers.-Zahl Ber. für $CH_2Cl-CHOR-CH_2OR$: 354,8 Gef.: 381,2.

Diese Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert; als Vorlauf destillierte nur wenig α-Monochlorhydrin; zwischen 185° und 195° bei 5 mm Druck destillierte eine farblose Flüssigkeit, darauf wurde die Destillation unterbrochen. Es hinterblieb ein braun gefärbter Rückstand.

Analyse des Destillats.

Säurezahl 3,8. Vers.-Zahl 414,7.

2,218 g gaben 1,4725 g Laurinsäure = 66,3 %.

0,625 g gaben 0,3715 g AgCl = 14,7 % Cl.

Analyse des Rückstandes.

Dies war noch unreines Dilaurochlorhydrin, gemischt mit wenig Dilaurin.

1,3240 g verbrauchten zur Verseifung 0,4404 g KOH.

Vers.-Zahl Ber.: 354,8. Gef.: 332,6.

Erhalten 1,0935 g Laurinsäure.

Ber.: 84,3 Gef.: 82,6 %.

1,2715 g gaben 0,3335 g AgCl.

Cl Ber.: 7,4 Gef.: 6,4 %.

Das Destillat war eine Mischung von α-Monochlorhydrin und Monolaurochlorhydrin,

($CH_2Cl-CHOH-CH_2OR$ oder $CH_2Cl-CHOR-CH_2OH$).

Nach der Gleichung:

$$CH_2Cl-CHOSO_3H-CH_2OSO_3H + ROH \rightleftharpoons CH_2Cl-CHOR-CH_2OSO_3H + H_2SO_4.$$

entsteht Monolaurochlorhydrinschwefelsäure. Mit Wasser entsteht hieraus Monolaurochlorhydrin, $CH_2Cl-CHOR-CH_2OH$.

Die Verbindung $CH_2Cl-CHOH-CH_2OR$ hat:

Vers.-Zahl: 383,7; Laurinsäure: 68,3 %; Chlor: 12,1 %.

Das Dilaurin entsteht wie folgt:

$$CH_2Cl - CHOR - CH_2OR + H_2SO_4 = CH_2OSO_3H - CHOR - CH_2OR + HCl.$$

Mit Wasser bildet die β-Dilauringlycerinschwefelsäure: Dilaurin und Schwefelsäure.

Auch Grün und Theimer[1]) haben das Dilaurochlorhydrin dargestellt. Ihre Behauptung, „daß außer Dilaurin keine Nebenprodukte entstehen", ist nicht richtig. Auch Monolaurochlorhydrin wird gebildet. Ich habe die Darstellung von Dilaurochlorhydrin noch einmal wiederholt und ein Molekül der entstehenden Schwefelsäure mit Na_2CO_3 neutralisiert.

$$CH_2Cl - CHOSO_3H - CH_2OSO_3H + 2\,ROH \rightleftharpoons CH_2Cl - CHOR - CH_2OR + 2\,H_2SO_4.$$

In einem Kolben wurden abgewogen 9,5 g α-Monochlorhydrin. Nach Zugabe von 20 g Chlorsulfonsäure und 50 g Laurinsäure wurde $1^1/_4$ Stunde lang auf 45° erhitzt. Nachdem 5 Minuten lang erhitzt war, wurde 1 g Na_2CO_3 (99prozent.) zugefügt. Dies wurde im ganzen neunmal wiederholt. Nach Erkalten wurde extrahiert mit 150 ccm Äther und abfiltriert vom Na_2SO_4. Diese Lösung wurde durchgeschüttelt mit 150 ccm Ligroin und 75 ccm Wasser usw. Es hinterblieben 25,6 g Flüssigkeit.

23,5 g dieser Flüssigkeit wurden gelöst in 100 ccm 95prozent. Alkohol. Das Dilaurochlorhydrin fiel bei 0° aus; es hinterblieben 15,0 g weiße Krystalle (37 % Ausbeute).

2,8710 g verbrauchten zur Verseifung 1,0108 g KOH.

Vers.-Zahl Ber. für $CH_2Cl - CHOR - CH_2OR$: 354,8 Gef.: 352,1.

Erhalten: 2,4140 g Laurinsäure.

Ber.: 84,3 Gef.: 84,1 %.

1,9540 g gaben 0,584 g AgCl.

Cl Ber.: 7,4 Gef.: 7,4 %.

Smp. 30,0°. Grün[2]) gibt 24,0° an. Es ist löslich in Äther und in Ligroin, wenig löslich in kaltem 95prozent. Alkohol. Das Dilaurochlorhydrin wurde durch Erhitzen mit NaJ in äthylalkoholischer Lösung teilweise in die J-Verbindung umgewandelt. Das Produkt wurde mit $AgNO_2$ 6 Stunden lang auf 110° erhitzt. Das β-Dilaurin wurde noch so viele Male aus Ligroin umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Gefunden 56,3°.

3,00 g verbrauchten zur Verseifung 0,738 g KOH.

Vers.-Zahl Ber. für $CH_2OH - CHOR - CH_2OR$: 246,1. Gef.: 246,0

[1]) Ber. 40, 1798. [2]) Das. S. 1799.

β-Dilaurin ist löslich in Äther und in warmem 95prozent. Alkohol, unlöslich in 60prozent. Alkohol, auch in der Wärme. In Ligroin ist es mehr löslich als Monolaurin.

α-Dilaurin.

Diese Verbindung ist nicht leicht darzustellen aus β-Monochlorhydrin. Ich habe nun gefunden, daß beim Erhitzen von Glycerin mit Laurinsäure neben einem festen Dilaurin (β-Verbindung) auch ein flüssiges Dilaurin (α-Verbindung) auftritt. Das feste Dilaurin ist die β-Verbindung, wie ich durch ihre Synthese aus α-Monochlorhydrin erwiesen habe. Das feste Dilaurin, erhalten durch Einwirkung von Glycerin auf Laurinsäure, zeigt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol denselben Schmelzpunkt wie das Dilaurin, erhalten aus α-Monochlorhydrin. Das flüssige Dilaurin ist also die α-Verbindung. 100 g Laurinsäure und 300 g Glycerin von 99% wurden in einem Rundkolben 7 Stunden lang auf 200° erhitzt. Ein Strom trockener Luft wurde durch die Flüssigkeit gesaugt. In dieser Weise wurden im ganzen 500 g Laurinsäure mit 1500 g Glycerin erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das freie Glycerin ausgewaschen. 650 g Substanz (nur Spuren Laurinsäure waren noch anwesend) wurden gelöst in 2 l Ligroin, diese Lösung auf 0° abgekühlt und die Krystalle[1]) abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Entfärbungspulver fast farblos. Nach Verdunsten des Petroleumäthers wurde der Rückstand (210 g) gelöst in 600 ccm kaltem 95prozent. Alkohol, die freie Laurinsäure mit KOH neutralisiert, die Lösung bis auf 10° abgekühlt, dann filtriert und die Krystalle gewaschen mit 100 ccm Alkohol. Das Filtrat wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt; an der Oberfläche setzte sich ein Öl ab. Das Ganze wurde durchgeschüttelt mit 200 ccm Ligroin; diese Lösung wurde auf 0° abgekühlt, um die letzten Spuren festes Glycerin zu entfernen. Nach Filtrieren und Abdunsten des Petroleumäthers hinterblieben 15 g einer gelb gefärbten Flüssigkeit. Diese war löslich in Äther, Ligroin und 95prozent. Alkohol und gab bei 0° nur

[1]) Aus diesen Krystallen ist das feste β-Dilaurin leicht durch Umkrystallisieren aus 95prozent. Alkohol zu gewinnen, ebenso das Monolaurin durch Umkrystallisieren aus Ligroin.

eine geringe Trübung. Diese Flüssigkeit enthält eine große Menge α-Dilaurin. Vollkommen rein ist sie aber nicht, sie enthält noch Spuren festes Glycerid, welche nicht zu entfernen sind. Der Laurinsäureäthylester (auch eine Flüssigkeit mit genau derselben Verseifungszahl [246,0] und Fettsäuremenge [87,6 %] wie α-Dilaurin) kann hier nicht anwesend sein.

Grün und Schacht[1]) teilen mit, daß sie bei der Einwirkung von Kaliumlaurinat auf α-Dichlorhydrin das α-Dilaurin mit einer Ausbeute von 81 % erhielten.

Ich habe gefunden, daß bei der Einwirkung von Natriumlaurinat auf α-Dichlorhydrin hauptsächlich gebildet wird: β-Dilaurin, Trilaurin und wahrscheinlich auch ein wenig α-Dilaurin. Nun ist bekannt, daß Kalium und Natrium oft eine verschiedene Wirkung auf manche Stoffe ausüben. Ich habe darum auch die Einwirkung von Kaliumlaurinat auf α-Dichlorhydrin studiert, kann aber die Untersuchungen von Grün und Schacht nicht bestätigen.

Ich habe schon mitgeteilt, daß bei der Esterifikation von Laurinsäure durch Glycerin, wie auch zu erwarten war, neben einem β-Dilaurin (fest) auch ein α-Dilaurin (flüssig) gebildet wurde. Das β-Dilaurin (und auch Trilaurin) ist sehr bequem nach der Methode von Pelouze und Gélis[2]) darzustellen (durch Erhitzen einer Mischung von Fettsäure und Glycerin mit konzentrierter Schwefelsäure). Nun schreibt Grün[3]):

„Die Esterifizierung des Glycerins durch Schwefelsäure bleibt — auch bei Anwendung großer Überschüsse an Säure — bei der quantitativen Bildung von Glycerindischwefelsäure stehen; dementsprechend treten auch bei der Einwirkung der organischen Säure auf diese Verbindung nur zwei Acyle in das Glycerinmolekül, man gelangt zu Diglyceriden. Die Reaktion verläuft bei relativ niedriger Temperatur sehr schnell und gibt gute Ausbeuten. Die Bildung von Mono- und Triglyceriden konnte beim Einhalten der unten angegebenen Bedingungen nicht konstatiert werden, ebensowenig die Bildung anderer Nebenprodukte."

Dies ist unrichtig, denn bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Glycerin haben wir eine Mischung der drei Glycerinschwefelsäuren zu erwarten. Ich habe die Untersuchung von Grün genau wiederholt und gefunden, daß

---

[1]) Ber. 40, 1787. [2]) Ann. Chim. [3] 10, 455 (1844).
[3]) Ber. 38, 2284.

bei seiner Esterifizierung hauptsächlich eine Mischung von Trilaurin und β-Dilaurin entsteht.

Ein Teil (15 g) Glycerin (99prozent.) wurde in vier Teilen (60 g) Schwefelsäure von 98,3% gelöst; nach 15 Minuten wurden 60 g Laurinsäure, gelöst in 90prozent. Schwefelsäure, hinzugefügt und die Lösung 3 Stunden lang auf 70° erwärmt. Hierauf wurde in Äther aufgenommen, die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ausgefällt und abgezogen. Nach Abdunsten des Äthers wurde eine Mischung (59 g) von 33% Laurinsäure und 67% Glycerid erhalten. Durch Lösung in Alkohol, Neutralisation usw. wurde die Laurinsäure entfernt. Erhalten wurde eine Substanz mit der Verseifungszahl 251,4.

23 g dieser Substanz wurden gelöst in 150 ccm 95prozent. Alkohol und diese Lösung fraktioniert krystallisiert.

Bei 26° erhalten 6,5 g mit Vers.-Zahl 261,5. Fr. I.
Bei 23° erhalten 2,6 g mit Vers.-Zahl 258,3. Fr. II.
Bei 20° erhalten 3,8 g mit Vers.-Zahl 246,4. Fr. III.
Bei 12° erhalten 2,1 g mit Vers.-Zahl 247,1. Fr. IV.
Bei 3° erhalten 1,1 g mit Vers.-Zahl 244,8. Fr. V.

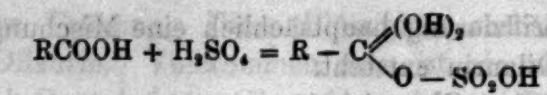
Fraktion I ist also fast reines Trilaurin. In Fraktion III wurde auch der Gehalt an Laurinsäure bestimmt. In 1,065 g gefunden 0,934 g Laurinsäure = 87,7%. Diese Fraktion (und auch Fr. IV) ist also β-Dilaurin. Das Filtrat von Fraktion V wurde nicht weiter untersucht. Grün und Schacht[1]) haben die Glycerindischwefelsäure durch Salze charakterisiert. Im Baryumsalz, $C_3H_6O_9S_2Ba + 2\,H_2O$, wurde der Gehalt an Wasser gefunden zu 7,76% und berechnet zu 7,63%. Auch dies ist nicht richtig, da die Berechnung 8,50% Wasser gibt.

Über Additionsprodukte.

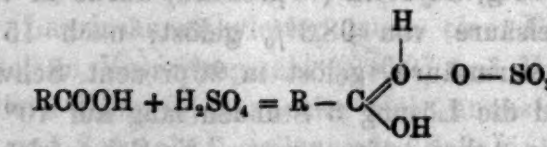
Frémy[2]) war der erste, der angenommen hat, daß gesättigte Fettsäuren Additionsprodukte bilden mit Schwefelsäure. Er schreibt, daß alle Fettsäuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Schwefelsäure zu binden. Wie man diese Verbindungen darstellen muß, wird jedoch nicht mitgeteilt. Eine ausgedehnte Untersuchung über diese Produkte haben Hoogewerff und van Dorp[3]) ausgeführt. Sie nehmen folgende Formel für diese Verbindungen an, entweder:

---

[1]) Ber. 40, 1781.
[2]) Ann. Pharm. 20, 50 (1836).
[3]) Rec. trav. chim. 18, 211 (1899); 21, 349 (1902).



oder:



Auf folgende Weise habe ich das Additionsprodukt von Laurinsäure und Schwefelsäure dargestellt: In einem Kolben wurden 30 g Laurinsäure durch gelindes Erhitzen in 100 g Schwefelsäure von 98,5% gelöst. Der Kolben wurde luftdicht verschlossen und 24 Stunden lang auf -5° gehalten. Der Inhalt war ganz fest geworden; die Krystalle wurden auf einen Trichter gebracht (im Exsiccator) und nach zwei Stunden auf einer Tonplatte (Biscuit) ausgebreitet. Diese wurde nun 48 Stunden lang im Exsiccator über P_2O_5 gestellt, sie war alsdann bedeckt mit einer trockenen weißen Substanz. Zur Analyse wurden abgewogen 2,323 g; durch Zugabe von 50 ccm warmem Wasser wurde das Additionsprodukt gespalten. Nach Erkalten wurde das saure Wasser abfiltriert und titriert mit 27,0 ccm KOH (1 ccm = 40,80 mg KOH). Die Laurinsäure wurde gelöst in Alkohol und titriert mit 9,1 ccm Lauge. Die Zusammensetzung des Additionsproduktes ist also: 1 Molekül Laurinsäure auf $1^1/_2$ Molekül Schwefelsäure. Das Additionsprodukt ist löslich in kaltem Ligroin; z. B. lösen sich 6,12 g Laurinsäure und 4,5 g 100prozent. Schwefelsäure auf in 25 ccm Ligroin (Sdp. 40°—60°). Durch Verdünnung mit Ligroin wird das Additionsprodukt dissoziiert. Auch mit der Gruppe $-CH_2OR$ resp. $=CHOR$ bildet die Schwefelsäure ein Additionsprodukt. Ich habe dies studiert mit α-Dichlormonolaurin, $CH_2Cl-CHOR-CH_2Cl$, weil diese Verbindung zwei Cl-Atome hat, auf welche die Schwefelsäure bei niedriger Temperatur nicht einwirkt. Wird solch ein Additionsprodukt mit Wasser gemischt, so wird die Schwefelsäure wieder abgespalten und die ursprüngliche Substanz wird zurückgebildet. Als Säurezahl muß Null gefunden werden. Wirkt jedoch die Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

$$CH_2Cl-CHOR-CH_2Cl + H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$CH_2Cl-CHOSO_3H-CH_2Cl + ROH\,,$$

so wird freie Laurinsäure gebildet und die Säurezahl ist nicht mehr Null.

Zur Darstellung des Additionsproduktes wurden in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen abgewogen 3 g Dichlormonolaurin und gelöst in 30 ccm Ligroin (Sdp. 40°—100°). Die Flasche wurde in Eis gestellt und aus einer Bürette 0,51 ccm 100prozent. H_2SO_4 (also 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Cl-Verb.) zugetropft unter fleißigem Rühren. Die vollkommen klare Lösung wurde sofort mit 25 ccm Wasser in einen Scheidetrichter übergegossen und diese einige Male geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde das saure Wasser abgezogen und der Äther abgedunstet. 2,392 g Rückstand verbrauchten nach Lösung in Alkohol 0,1 ccm KOH (1 ccm = 41,42 mg KOH). Die Säurezahl ist also 1,7 (0,6 % Laurinsäure). Diese Tatsachen zwingen uns zur Annahme, daß die Schwefelsäure, gebunden als Additionsprodukt, im Ligroin anwesend war. Ist das Verhältnis 1 Mol. Dichlormonolaurin auf $1^1/_2$ Mol. H_2SO_4, so ist das Additionsprodukt auch noch löslich in Ligroin, nicht aber mit 2 Mol. H_2SO_4. Das Additionsprodukt ist sehr unbeständig und bleibt nur kurze Zeit in kaltem Ligroin unverändert. Bei längerem Stehen tritt die SO_3H-Gruppe ins Molekül; diese Wanderung geht rasch bei höherer Temperatur vor sich. Wir können also sagen, daß sich ein Additionsprodukt von Dichlormonolaurin und Schwefelsäure bildet, welches wie die Laurinsäure selbst auch $1^1/_2$ Mol. Schwefelsäure addiert.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin.

Diese Einwirkung ist eine ziemlich verwickelte; wir haben zu tun mit einer Gleichgewichtsreaktion. Faktoren, die Einfluß ausüben auf dieses Gleichgewicht, sind: die Menge und die Konzentration der Schwefelsäure, die Zeit und die Temperatur. Auch bei Trilaurin ist es wahrscheinlich, daß sich erst ein Additionsprodukt mit Schwefelsäure bildet. Vergrößert man die Menge Schwefelsäure, dann tritt die SO_3H-Gruppe ins Molekül unter Verdrängung von Acylgruppen (schwefelsaure Verseifung). Um die Reaktion ganz nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OR)_3 + r\,H_2SO_4 \longrightarrow C_3H_5(OSO_3H)_3 + (3\,ROHH_2SO_4)$$

verlaufen zu lassen, war eine sehr große Menge Schwefelsäure erforderlich (52 Molen). Diese Reaktion findet nur statt bei niedriger Temperatur und mit 100prozent. H_2SO_4.

Das Additionsprodukt wurde wie folgt dargestellt: In einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen wurden abgewogen 3,25 g Trilaurin und gelöst in 40 ccm Ligroin (Sdp. 40°—100°). Die

Flasche wurde in Eis gestellt und aus einer Bürette 0,81 ccm 100prozent. H_2SO_4 (1 Mol. Trilaurin auf 3 Mol. H_2SO_4) unter Rühren zugetropft. Nach Zugabe von 30 ccm Ligroin wurde eine vollkommen klare Lösung erhalten (man muß die Flasche etwas mit der Hand erwärmen). Diese Löslichkeit in Ligroin macht das Bestehen einer Additionsverbindung wohl wahrscheinlich. Die Lösung wurde sofort mit 25 ccm Wasser geschüttelt usw.

2,818 g verbrauchten 0,15 ccm KOH (1 ccm = 41,0 mg KOH). Die Säurezahl ist also 2,1.

Der Abbau von Trilaurin kann nun wie folgt stattfinden:

$$CH_2OR{-}CHOR{-}CH_2OR + n\,H_2SO_4 = CH_2OSO_3H{-}CHOR{-}CH_2OR$$

oder $$CH_2OR{-}CHOSO_3H{-}CH_2OR + (ROH.H_2SO_4),$$

$$CH_2OR{-}CHOR{-}CH_2OR + m\,H_2SO_4 = CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OR$$

oder $$CH_2OSO_3H{-}CHOR{-}CH_2OSO_3H + (2\,ROH.H_2SO_4),$$

$$CH_2OR{-}CHOR{-}CH_2OR + r\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OSO_3H + (3\,ROH.H_2SO_4),$$

oder, was wahrscheinlicher ist, findet die Einführung von zwei und drei Säuregruppen statt in den mono- resp. disubstituierten Produkten:

$$CH_2OSO_3H{-}CHOR{-}CH_2OR + s\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H{-}CHOR{-}CH_2OSO_3H + (ROH.H_2SO_4),$$

oder $$CH_2OR{-}CHOSO_3H{-}CH_2OR + s\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OR + (ROH.H_2SO_4),$$

und $$CH_2OSO_3H{-}CHOR{-}CH_2OSO_3H + p\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OSO_3H + (ROH.H_2SO_4),$$

oder $$CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OR + p\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H{-}CHOSO_3H{-}CH_2OSO_3H + (ROH.H_2SO_4).$$

Diese Säuren sind aber schwer zu isolieren, und darum empfiehlt es sich, sie durch Kochen mit Wasser in die Mono- oder Dilaurine überzuführen. Die Schwierigkeit ist jedoch dabei, daß Verseifung der gebildeten Laurine zu Monolaurin resp. zu Glycerin und Laurinsäure nicht ausgeschlossen ist. Ob Verseifung stattfindet, ist hauptsächlich abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen und von der Zeit, in welcher man die Lösung kocht. Besonders Monolaurin ist rasch zu verseifen, wie man aus folgendem Schema sehen kann.

5 g Tri-, Di- und Monolaurin werden 5 Minuten lang gekocht mit:

Säurezahl von	100 ccm einer Lösung, wovon 1 ccm = 0,0097 g H_2SO_4	100 ccm einer Lösung, wovon 1 ccm = 0,0383 g H_2SO_4	100 ccm einer Lösung, wovon 1 ccm = 0,1083 g H_2SO_4
Trilaurin	0,25	0,24	0,83
Dilaurin	0,82	1,19	2,10
Monolaurin	15,21	53,51	104,61

Es zeigte sich, daß in den Verbindungen:
$CH_2OSO_3H—CHOR—CH_2OR$ resp. $CH_2OSO_3H—CHOSO_3H—CH_2OR$
die SO_3H-Gruppe sehr leicht durch Wasserstoff zu ersetzen ist. Man schüttelt sie einfach einige Minuten lang mit verdünnter Säure bei niedriger Temperatur (1°—2°); Verseifung ist dann nahezu ausgeschlossen, auch in konzentrierter Lösung z. B. $^5/_1$ n).

Wenn man noch einmal die Gleichung:

$$CH_2OR—CHOR—CH_2OR + n\,H_2SO_4$$
$$= CH_2OSO_3H—CHOR—CH_2OR + (ROH.H_2SO_4)$$

ins Auge faßt, so sieht man, daß aus einem Molekül Trilaurin ein Molekül Laurinsäure abgespalten wird. Dies findet statt, wenn man auf 1 Mol. Trilaurin 5 Mol. 100prozent. H_2SO_4 während 21 Minuten bei 22° einwirken läßt. 6,511 g Trilaurin werden also geben 2,041 g Laurinsäure. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen wurden abgewogen 6,511 g sehr fein gepudertes Trilaurin. Die Schwefelsäure (2,73 ccm) wurde langsam aus einer Bürette zugetropft. Stets wurde fleißig mit einem Glasstäbchen, welches spitz ausgezogen war, gerührt. Das Einlaufen der Schwefelsäure dauerte 4 Minuten lang. Die Flasche wurde verschlossen (das Stäbchen bleibt in der Flasche), sie blieb 21 Minuten lang bei Zimmertemperatur (22°) stehen. Nach dieser Zeit hatte sich eine dicke braun gefärbte Flüssigkeit gebildet. Nun wurden 50 g Eiswasser (halb Wasser, halb fein gestoßenes Eis) zugegeben und gut durchgemischt. Die Flüssigkeit wurde quantitativ mit 80 ccm Äther in einen Scheidetrichter gebracht; diese wurde während fünf Minuten geschüttelt. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das saure Wasser abgezogen und in einem Kolben mit 150 ccm Wasser verdünnt.

Nach zwei Tagen war der Äther aus dem Wasser verdunstet; die Krystalle wurden abfiltriert und mit der ätherischen Lösung vereinigt. Diese Lösung wurde noch einmal mit 50 ccm Wasser gewaschen (nicht kräftig schütteln). Nach Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand gelöst in 50 ccm 95prozent. Alkohol und die Laurinsäure titriert mit 14,8 ccm KOH (0,7036 n).

Laurinsäure. Ber.: 2,041 g Gef.: 2,083 g.

Die Reaktion war also in dem richtigen Moment unterbrochen. Die alkoholische Seifenlösung wurde mit 40 ccm Wasser verdünnt und zweimal ausgeschüttelt mit 50 ccm Ligroin und zweimal mit 30 ccm Ligroin + 30 ccm Äther. Nach Verdunsten des Äthers wurde eine weiße Substanz erhalten.

3,240 g verbrauchten zur Verseifung 0,8336 g KOH. Verseif.-Zahl 257,3.

Ich habe nun im ganzen 26 g dieser Mischung von Glyceriden dargestellt, gelöst in 170 ccm 95 prozent. Alkohol und diese Lösung fraktioniert krystallisiert.

Bei 33° erhalten 11,8 g mit Vers.-Zahl 263,8. Fr. I.
Bei 27° erhalten 3,8 g mit Vers.-Zahl 264,0. Fr. II.
Bei 6° erhalten 5,5 g mit Vers.-Zahl 248,0. Fr. III.

Nun ist Trilaurin beinahe unlöslich in kaltem 95 prozent. Alkohol, Dilaurin wenig löslich und Monolaurin sehr gut löslich. Fraktion I und II sind also Trilaurin und Fraktion III ist β-Dilaurin, weil sie krystallinischer Struktur ist. Von Fraktion III wurde auch der Gehalt an Laurinsäure bestimmt.

2,501 g gaben 2,202 g Laurinsäure.
Für Dilaurin. Ber.: 87,7 Gef.: 88,0 %.

Aus dem Filtrat von Fraktion III wurde der Alkohol verdunstet und der Rückstand in den Trockenschrank gesetzt, bis das Gewicht konstant geworden war. Es hinterblieb eine weiße feste Substanz (2,8 g), welche sich fettig anfühlte. (Ein wenig α-Dilaurin war hier wahrscheinlich anwesend.) Von der Substanz wurde die Verseifungszahl bestimmt.

2,077 g verbrauchten zur Verseifung 0,5076 g KOH. Vers.-Zahl 244,4.

Bei einer Vergleichung dieser Zahl mit den von Tri-Di- und Monolaurin (263,8; 246,1; 204,7) sieht man, daß auch

Monolaurin anwesend sein muß. Dies ist notwendig, weil ein Molekül Laurinsäure abgespalten wurde und noch unverändertes Trilaurin anwesend war. Um das Vorhandensein von Monolaurin zu beweisen, habe ich mit Hilfe von 85 prozent. Alkohol eine scharfe Trennung von Monolaurin einerseits und Trilaurin und Dilaurin andererseits ausgeführt. Noch einmal wurden 24 g der Mischung von Glyceriden mit der Vers.-Zahl 257,3 dargestellt. Jedesmal wurden 6 g dieses Gemisches unter Erwärmen in 50 ccm 85 prozent. Alkohol gelöst. Nach $^1/_2$ Stunde wurde diese Lösung auf 5° abgekühlt und die Krystalle abgesaugt. Die Filtrate wurden vereinigt, eingeengt und der Rückstand in 150 ccm Ligroin gelöst. Aus dieser Lösung setzten sich Krystalle ab (1,9 g). Mit 1,8 g dieser Krystalle habe ich noch einmal die Trennung mittels 85 prozent. Alkohol (20 ccm) wiederholt. Aus der Ligroinlösung (100 ccm) setzte sich nun das Monolaurin in feinen silberglänzenden Krystallen ab. Smp. 60,0.

Die Krystalle waren sehr leicht löslich in warmem 60 prozent. Alkohol (z. B. ist 0,05 g β-Dilaurin unlöslich in 1 ccm warmem 60 prozent. Alkohol; so auch 0,05 g Trilaurin; 0,05 g Monolaurin ist sehr leicht löslich in 1 ccm warmem 60 prozent. Alkohol). Zur Analyse (Vers.-Zahl) reichte die Menge nicht aus; eine Elementaranalyse sagt in diesem Falle nicht viel, weil die Zahlen für den Gehalt an Kohlenstoff und besonders für den Gehalt an Wasserstoff sehr nahe bei denen von Tri- und Dilaurin liegen. Unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle genau denselben Habitus wie die Krystalle von β-Monolaurin. Aus der sehr geringen Menge des Monolaurins geht hervor, daß der Schwefelsäureester rasch in Glycerin und Laurinsäure verseift wird. Das Resultat ist also, daß als Abbauprodukte erhalten wurden: β-Dilaurin (daneben sehr wenig α-Dilaurin) und β-Monolaurin.

Daß die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin zu einem Gleichgewichtszustand führt, habe ich wie folgt erwiesen.

Auf 1 Mol. Trilaurin habe ich 5 Mol. 100 prozent. H_2SO_4 bei 22° während 1—5—8 und 10 Stunden einwirken lassen. Durch Zugabe von Eiswasser wurde die Reaktion unterbrochen. Zur Neutralisation der freien Laurinsäure waren nötig:

Nach 1 Stunde 20,80 ccm KOH (0,7036 n).
Nach 5 Stunden 27,60 ccm KOH (0,7036 n).
Nach 8 Stunden 27,80 ccm KOH (0,7036 n).
Nach 10 Stunden 27,70 ccm KOH (0,7036 n).

Das Gleichgewicht hat sich also nach ungefähr 5 Stunden eingestellt. Es stellt sich bei höherer Temperatur rascher ein; denn bei Einwirkung von 5 Mol. 100 prozent. H_2SO_4 auf 1 Mol. Trilaurin während einer Stunde bei 60° brauchte die freie Laurinsäure zur Neutralisation 26,90 ccm KOH (0,7036 % n).

Aus dem Produkt, erhalten durch Einwirkung von 7 Mol. 100 prozent. H_2SO_4 auf 1 Mol. Trilaurin, wurde die Verbindung $CH_2OSO_3H—CHOR—CH_2OR$ in Form des Kaliumsalzes isoliert. Auf 32,6 g Trilaurin habe ich bei 22° 19,1 ccm 100 prozent. H_2SO_4 einwirken lassen während 21 Minuten. Die Flasche wurde in Eis gestellt; nach Zugabe von 75 ccm eiskaltem, wasserfreiem Äther wurde eine klare Lösung erhalten, welche mit 500 ccm eiskaltem absoluten Alkohol (99,8 prozent.) verdünnt wurde. Die freie Säure (Schwefelsäure und Laurinsäure) wurde mit Vorsicht mit einer eiskalten absolut alkoholischen KOH-Lösung neutralisiert und diese Lösung in zwei Kolben übergegossen, im Dampfbad erhitzt und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abfiltriert und zur Entfernung geringer Mengen Trilaurin mit absolutem Äther ausgewaschen. Erhalten wurde eine weiße, amorphe Substanz, welche löslich ist in warmem absoluten Alkohol und in warmem 95 prozent. Alkohol, unlöslich in absolutem Äther.

0,370 g gaben 0,057 g K_2SO_4.

	Ber. für $CH_2OSO_3K—CHOR—CH_2OR$:	Gef.:
K_2SO_4	15,1	15,4 %.

Um die Reaktion genau nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OR)_3 + r\,H_2SO_4 \longrightarrow C_3H_5(OSO_3H)_3 + (3\,KOH.H_2SO_4)$$

verlaufen zu lassen, ist ein großer Überschuß an Schwefelsäure nötig n. l. 52 Mol. Die Schwefelsäure muß 100 % sein und die Reaktion muß bei niedriger Temperatur stattfinden.

In einem Kolben wurden 52 g 100 prozent. H_2SO_4 abgewogen, der Kolben wurde mit einem Stopfen luftdicht verschlossen und in Eis gestellt. 6,511 g Trilaurin (sehr fein gepudert) wurden, in kleinen Mengen zugleich, nach einer halben

Stunde in die Schwefelsäure gebracht. Der Kolben blieb dann noch eine halbe Stunde lang unter häufigem Schütteln im Eis stehen. Der Inhalt wurde nun auf 250 g fein gestoßenes Eis gebracht; das Additionsprodukt Laurinsäure —→ Schwefelsäure zersetzt sich. Die Laurinsäure wurde auf einem Trichter abgesaugt, gelöst in Ligroin und gewaschen mit 50 ccm Wasser. Der Petroläther wurde durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet und der Rückstand zuletzt durch ein kleines Filter filtriert.

5,00 g Laurinsäure brauchten zur Neutralisation 1,400 g KOH; zur Verseifung 1,402 g KOH. Säurezahl. Ber.: 280,5. Gef.: 280,0.

Hieraus geht hervor, daß das Trilaurin ganz abgebaut ist. Die Zahl „52" ist durch Probieren gefunden. Wurde statt 100 prozent. H_2SO_4 eine Schwefelsäure von geringer Stärke, z. B. 97,7 prozent. genommen, so wurde eine Substanz erhalten von der Esterzahl 83,8.

4,477 g brauchten zur Neutralisation 0,8391 g KOH und zur Verseifung 1,2143 g KOH. Säurezahl 187,4; Vers.-Zahl 271,2; Esterz. 83,8.

Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, daß die Schwefelsäure „verseifend" auf das Triglycerid einwirkt. Eine der Ursachen für die rasche Verseifung beim Säure-Verseifungsprozesse ist dann auch zu suchen in der Verdrängung von der Acylgruppe ins Fettmolekül durch die Schwefelsäure während der Anbeizung.

Schließlich ist noch etwas zu sagen über die Glycerintrischwefelsäure. Diese Verbindung wurde zuerst dargestellt von Klason[1]) aus wasserfreiem Glycerin und Chlorsulfonsäure. Er teilt mit, daß die Glycerintrischwefelsäure beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Schwefelsäure gespalten wurde. Dies geht aber überhaupt nicht so leicht von statten, wie Klason meint; es bleibt wenigstens nach stundenlangem Kochen immer ein Teil des Glycerins als Glycerinmonoschwefelsäure bestehen.

Ich habe die Glycerintrischwefelsäure nach Klason dargestellt. Abgewogen wurden 1,619 g dieser Säure, gelöst in 100 ccm Wasser und diese Lösung eine Stunde lang unter Rückflußkühlung gekocht; darauf wurde die freie Schwefelsäure mit Barytlösung neutralisiert und das $BaSO_4$ gewogen. Bei der totalen Abspaltung der Schwefelsäure müssen gefunden werden 3,411 g $BaSO_4$; gefunden wurden nur 2,121 g $BaSO_4$,

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 1 (1879).

also sind 1,290 g $BaSO_4$ oder 0,542 g H_2SO_4 am Glycerin gebunden geblieben. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt; zugefügt wurde eine Mischung gleicher Teile Alkohol und Äther. Das freie Glycerin löste sich; ein weißes Präzipitat setzte sich ab. Nach Trocknen bei 100° wurde der Gehalt an Ba bestimmt durch Abrauchen mit Schwefelsäure.

0,6155 g gaben 0,303 g $BaSO_4$. Gef.: 49,2 % $BaSO_4$.
Ber. für das Ba-Salz der Disäure (wasserfrei) 60,24 % $BaSO_4$.
Ber. für das Ba-Salz der Monosäure (wasserfrei) 48,67 % $BaSO_4$.
Anwesend war also das Ba-Salz der Monoglycerinschwefelsäure.

Um die Verseifung der Glycerintrischwefelsäure durch Kochen mit Wasser zu studieren, habe ich 21,528 g Glycerintrischwefelsäure abgewogen und mit Wasser verdünnt bis auf 500 ccm.

10 ccm dieser Lösung, verdünnt mit 50 ccm Wasser, brauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein) 14,55 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$. Ich habe nun jedesmal 10 ccm dieser Lösung + 50 ccm Wasser in einem Erlenmeyerkolben unter Rückflußkühlung verschiedene Zeiten lang kochen lassen und die freie Säure sofort zurücktitriert mit $Ba(OH)_2$.

Nr. 1 kocht 15 Minuten lang, zurücktitriert mit 16,20 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 2 kocht 30 Minuten lang, zurücktitriert mit 17,30 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 3 kocht 45 Minuten lang, zurücktitriert mit 18,10 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 4 kocht 60 Minuten lang, zurücktitriert mit 18,50 ccm 0,2 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 5 kocht 2 Stunden lang, zurücktitriert mit 20,35 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 6 kocht 3 Stunden lang, zurücktitriert mit 21,15 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 7 kocht 6 Stunden lang, zurücktitriert mit 22,80 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 8 kocht 9 Stunden lang, zurücktitriert mit 23,65 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 9 kocht 12 Stunden lang, zurücktitriert mit 24,10 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 10 kocht 15 Stunden lang, zurücktitriert mit 24,65 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 11 kocht 18 Stunden lang, zurücktitriert mit 25,15 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 12 kocht 24 Stunden lang, zurücktitriert mit 25,10 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.
Nr. 13 kocht 48 Stunden lang, zurücktitriert mit 25,15 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$.

Bei der totalen Abspaltung der Schwefelsäure verbrauchen 10 ccm der Lösung 25,91 ccm 0,3 n-$Ba(OH)_2$. Hieraus geht hervor, daß eine totale Verseifung erst nach wenigstens 18 Stunden langem Kochen stattfindet und daß von einer augenblicklichen totalen Verseifung keine Rede ist.

Die Hauptergebnisse meiner Arbeit fasse ich in folgende Schlußsätze kurz zusammen:

I. Die Darstellung der Mono- und Dilaurine aus Halogenhydrin und Laurinat nach der Methode von Guth und Krafft ist zu verwerfen. Stets wurden dabei Mischungen von Glyceriden gebildet. Die Ursache ist zu suchen in dem Auftreten freien Alkalis (infolge der Einwirkung der OH-Gruppe der

Hydrine auf die Laurinate), wodurch partielle Verseifung der Halogenhydrine stattfindet.

II. Die Einwirkung von Silbernitrit auf die Jodolaurine und die Verseifung der erhaltenen Nitrite führt dagegen zum Ziel. Hierbei wurden vollkommen rein erhalten: α- und β-Monolaurin und β-Dilaurin. Von α-Dilaurin wurde erwiesen, daß es wahrscheinlich bei 0° noch flüssig ist.

III. Dargestellt wurde eine krystallinische Verbindung von Laurinsäure mit $1^1/_2$ Molekül Schwefelsäure, und das Bestehen eines Additionsproduktes von Dichlormonolaurin mit $1^1/_2$ Molekül Schwefelsäure wurde wahrscheinlich gemacht.

IV. Studiert wurde die Zerlegung von Trilaurin durch konzentrierte Schwefelsäure; dabei wurde gefunden, daß sich erst eine Additionsverbindung bildet, welche bald wieder zerlegt wurde unter Verdrängung der Laurinsäuregruppe durch die Schwefelsäuregruppe; die ganze Zerlegung findet erst statt (bei 0°) unter Einfluß eines sehr großen Überschusses an Schwefelsäure (52 Mol.). Es entsteht übrigens ein Gleichgewicht, das stark abhängig ist von der Temperatur.

V. Als Produkte der partiellen Verseifung wurden gefunden: β-Dilaurin (daneben ein wenig α-Dilaurin) und β-Monolaurin. Auch das erste Reaktionsprodukt, die β-Dilauroschwefelsäure, $CH_2OR—CHOR—CH_2OSO_3H$, wurde in der Form des Kaliumsalzes isoliert.

VI. Zuletzt wurde erwiesen, daß Glycerintrischwefelsäure durch Kochen mit Wasser nicht sofort gespalten wird in Glycerin und Schwefelsäure. Die Glycerinmonoschwefelsäure ist bequem festzuhalten und wird erst nach längerem Kochen in wäßriger Lösung praktisch total zerlegt.

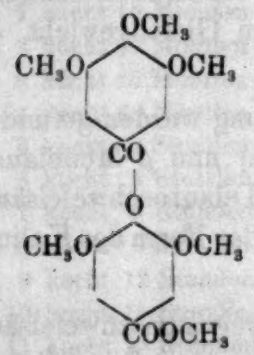
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren;

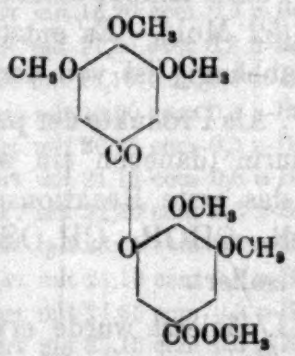
von

F. Mauthner.

Vor kurzem veröffentlichte ich in diesem Journale[1]) die Synthese des Pentamethyldigallussäuremethylesters (I), die durch Kondensation des Trimethylgallussäurechlorides mit dem Syringasäuremethylester gewonnen wurde. Ein noch größeres Interesse beansprucht die isomere Verbindung (II), da dieselbe das Alkylderivat der von Nierenstein[2]), aus dem Tanningemenge isolierten Digallussäure darstellt:



I



II

Zur Synthese dieser Verbindung ging ich von dem 3,4-Dimethylgallussäuremethylester aus und kondensierte diesen mit dem Chlorid der Trimethylgallussäure. Die Kondensation erfolgt gut durch längeres Schütteln der alkalischen Lösung des 3,4-Dimethylgallussäuremethylesters mit der ätherischen Lösung des Trimethylgalloylchlorides.

Durch frühere eingehende Untersuchungen von Herzig und seinen Mitarbeitern[3]) wurde dargetan, daß die aroma-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911).

[2]) Ber. 43, 628 (1910).

[3]) Herzig u. Tscherne, Ber. 38, 989 (1905); Herzig, Ber. 41, 33 (1908); Herzig u. Renner, Wien. Mon. 30, 543 (1909).

tischen Oxycarbonsäuren und ihre natürlichen Derivate durch längere Einwirkung von überschüssigem Diazomethan in ihre vollständig alkylierten Derivate übergeführt werden. Wie dies in dem obigen Falle der beiden isomeren Digallussäuren gezeigt wurde, gelingt es, nach demselben Verfahren auch bei polyhydroxylhaltigen Phenolcarbonsäuren die Synthese der verschiedenen isomeren esterartig verketteten Derivate zu bewerkstelligen. Da man durch Alkylierung mittels Diazomethan die natürlichen Produkte in ihre vollständig alkylierten Derivate überführen kann, so ist eine sichere Identifizierung mit den nach obigem Verfahren gewonnenen synthetischen Produkten möglich.

In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes, wegen des großen Interesses, welches dieses Verfahren der Synthese von ähnlich zusammengesetzten Naturstoffen hat, versuchte ich die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens zu prüfen. Aus mehreren Versuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, geht hervor, daß dieses Verfahren ganz allgemein durchführbar ist. Die Chloride der Phenoläthercarbonsäuren gehen — unter den bei der Synthese der Digallussäure innegehaltenen Versuchsbedingungen — durch Verkettung mit Phenoläthercarbonsäureestern, die noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, in die vollständig alkylierten Produkte über. So konnte aus dem Anissäurechlorid durch Kondensation mit dem Paraoxybenzoesäuremethylester der Anisoyl-para-oxybenzoesäuremethylester gewonnen werden.

Veratroylchlorid lieferte durch Verkettung mit dem Paraoxybenzoesäuremethylester den Veratroyl-para-oxybenzoesäuremethylester. Aus Vanillinsäuremethylester und Veratroylchlorid entstand der Veratroylvanillinsäuremethylester. Schließlich lieferte die Kondensation des Trimethylgallussäurechlorides, einerseits mit dem Paraoxybenzoesäuremethylester den Trimethylgalloylparaoxybenzoesäuremethylester, anderseits mit dem Vanillinsäuremethylester den Trimethylgalloylvanillinsäuremethylester. Ein großer Vorzug dieses Verfahrens ist, daß die Konstitution der erhaltenen Produkte selbst bei polyhydroxylhaltigen Derivaten, wie bei den isomeren Digallussäuren, durch die Synthese eindeutig gegeben ist. Ich beabsichtige, meine Versuche im obigen Sinne weiterzuführen und werde

mich besonders mit den in der Natur vorkommenden Phenolcarbonsäuren beschäftigen.

Experimenteller Teil.

Trimethylgalloyl-3,4-dimethylgallussäuremethylester.

Das als Ausgangsmaterial dienende Trimethylgallussäurechlorid wurde aus Trimethylgallussäure und Phosphorpentachlorid nach W. H. Perkin jun. und C. Weizmann[1]) gewonnen und durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Der als zweite Komponente dienende 3,4-Dimethylgallussäuremethylester war nach den Angaben von Herzig und Pollak[2]) durch Veresterung der 3,4-Dimethylgallussäure durch Methylalkohol und Salzsäuregas gewonnen.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt:

3 g des 3,4-Dimethylgallussäuremethylesters wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit einer ätherischen Lösung (60 ccm) von 4,4 g Trimethylgallussäurechlorid 7 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Nachher wurden die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, abfiltriert, zuerst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Die Substanz wurde auf einem Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g. Aus der ätherischen Lösung konnte nach der erschöpfenden Ausschüttelung mittels verdünnter Lauge und Verdunstenlassen des Äthers noch eine kleinere Menge weniger reinen Produktes gewonnen werden.

0,1607 g gaben 0,3470 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{22}O_9$:	Gef.:
C	59,11	58,88 %
H	5,41	5,32 „ .

Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 127°—128° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 1655 (1906).
[2]) Wien. Mon. 25, 519 (1904).

Benzol, Alkohol und Chloroform; der Körper löst sich leicht in Äther in der Wärme; in Petroläther und Ligroin ist er fast unlöslich.

Trimethylgalloylparaoxybenzoesäuremethylester.

Das als eine Komponente dienende Trimethylgallussäurechlorid wurde nach den obigen Angaben gewonnen. Der zu diesem Versuche nötige Paraoxybenzoesäuremethylester wurde aus — durch mehrere Krystallisationen aus heißem Wasser gereinigter — Paraoxybenzoesäure durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellt. Zur weiteren Reinigung wurde der Ester destilliert und dann aus Benzol umkrystallisiert.

6 g Trimethylgallussäurechlorid, in 60 ccm Äther gelöst, wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 4 g Paraoxybenzoesäuremethylester 8 Stunden lang an der Schüttelmaschine geschüttelt. Es schieden sich farblose Krystalle aus, die von der Flüssigkeit getrennt und an der Saugpumpe zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Die Krystalle wurden auf einem Tonteller getrocknet und zur weiteren Reinigung aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Smp. 109°—110°. Ausbeute 5,3 g. Die ätherische Lösung lieferte nach der erschöpfenden Behandlung mit verdünntem Alkali 0,7 g des obigen Produktes.

0,1600 g gaben 0,3645 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_7$:	Gef.:
C	62,42	62,13 %
H	5,20	5,19 „ .

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform. In Ligroin und Petroläther löst sich der Körper schwer in der Kälte, leicht dagegen in der Wärme. In Äther ist die Substanz leicht löslich.

Trimethylgalloylvanillinsäuremethylester.

Der als Ausgangskörper nötige Vanillinsäuremethylester wurde aus Vanillinsäure, die durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt wurde, gewonnen. Die so erhaltene Vanillinsäure wurde mit absolutem Methylalkohol und Salz-

säuregas in ihren Methylester verwandelt, dieser dann destilliert und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert.

Die Kondensation wurde folgendermaßen ausgeführt: 4 g Vanillinsäuremethylester wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser aufgelöst und mit einer ätherischen (60 ccm) Lösung von 5 g Trimethylgalloylchlorid 7 Stunden lang geschüttelt. Das Kondensationsprodukt schied sich größtenteils während der Reaktion als weiße Krystallmasse aus. Dieselbe wurde von der Lösung getrennt, mit verdünntem Alkali und dann mit Wasser behandelt. Die Substanz wurde zunächst auf einem Tonteller getrocknet und dann aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 131°—132° schmolzen. Ausbeute 4,3 g. In der ätherischen Reaktionsflüssigkeit fanden sich nach der Behandlung mit Alkali nur sehr geringe Mengen des Kondensationsproduktes vor.

0,1695 g gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_8$:	Gef.:
C	60,63	60,41 %
H	5,31	5,37 „ .

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform. In Ligroin ist der Körper sehr schwer löslich und in Petroläther ist er fast unlöslich. Äther nimmt die Substanz schwer auf.

Anisoylparaoxybenzoesäuremethylester.

Das zu diesem Versuche nötige Anissäurechlorid wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

Zur Kondensation wurden 4 g Anissäurechlorid in 60 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 4 g Paraoxybenzoesäuremethylester 8 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Während der Reaktion schieden sich schon weiße Krystalle aus, die von der Flüssigkeit getrennt, zunächst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser ausgewaschen wurden. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller wurden dieselben aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Aus der ätherischen Reaktionsflüssigkeit konnten nach der Behandlung mit Alkali durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels noch 0,2 g des Kondensationsproduktes gewonnen werden.

0,1603 g gaben 0,3961 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$.	Gef.:
C	67,13	67,38 %
H	4,89	5,19 „ .

Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 146°—147° schmelzen. Der Körper löst sich in Benzol, Alkohol und Chloroform schwer in der Kälte, leicht dagegen in der Wärme. In Ligroin und Petroläther ist die Verbindung fast unlöslich.

Veratroylvanillinsäuremethylester.

Das als Ausgangsmaterial dienende Veratrumsäurechlorid war schon von H. Meyer[1]) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Veratrumsäure und von Kostanecki und Tambor[2]) durch Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung aus Veratrumsäure gewonnen worden. Dieses letzte Verfahren kann man noch vereinfachen dadurch, daß man ohne Lösungsmittel[3]) chloriert und so auch fast quantitative Ausbeute an Säurechlorid erhält. Zur weiteren Reinigung wurde das Veratrumsäurechlorid im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Veratrumsäure wurde durch Alkylierung der Vanillinsäure erhalten und durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.

4 g Vanillinsäuremethylester wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit einer ätherischen (60 ccm) Lösung von 4,5 g Veratrumsäurechlorid 7 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Die ätherische Flüssigkeit wurde abgehoben, mit verdünntem Alkali erschöpfend ausgeschüttelt und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Farblose, bei 128° bis 129° schmelzende Nadeln. Ausbeute 0,4 g.

0,1656 g gaben 0,3936 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_6$:	Gef.:
C	64,56	64,81 %
H	5,06	5,31 „ .

[1]) Wien. Mon. 22, 428 (1901).
[2]) Ber. 39, 4023 (1906).
[3]) F. Mauthner, Ber. 42, 192 (1909).

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform. Der Körper löst sich sehr schwer in heißem Ligroin, und in Petroläther ist er fast unlöslich. In Äther ist die Substanz schwer löslich.

Veratroylparaoxybenzoesäuremethylester.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt:

5,2 g Veratrumsäurechlorid, in 60 ccm Äther gelöst, wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd, 60 ccm Wasser und 4 g Paraoxybenzoesäuremethylester 8 Stunden lang geschüttelt. Nach beendigter Reaktion wurde die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali öfter durchgeschüttelt und das Lösungsmittel freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 148°—149° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform.

0,1675 g gaben 0,3849 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_7$:	Gef.:
C	62,42	62,66 %
H	5,20	5,26 „ .

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Ligroin. In Petroläther ist die Verbindung in der Wärme schwer löslich, in der Kälte dagegen fast unlöslich. Äther nimmt die Substanz leicht auf.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, 3. Februar 1912.

Über die Dissoziation von Chinhydron in wäßriger Lösung;

von

R. Luther und **A. Leubner.**

Gelegentlich einiger Versuche zur Aufklärung chemischer Vorgänge bei der Reduktion photographischer Brom- und Chlorsilberemulsionen mit Hydrochinonpottasche war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob dabei Chinhydron in nachweisbaren Mengen entsteht.

Obzwar bereits früher Clark[1]), A. H. Torry und Hardenbergh[2]), Haber und Russ[3]), Posner[4]), Biltris[5]) eine sehr weitgehende Spaltung des Chinhydrons in seinen Lösungen gefunden hatten, fehlten doch in der chemischen Literatur genauere Daten über die Dissoziation des Chinhydrons in wäßriger Lösung.

Wir lehnten uns bei der Bestimmung der Dissoziation von Chinhydron an die von Behrend[6]) zur Bestimmung der Dissoziation des Phenanthrenpikrates verwendete Methode an. Dieser untersuchte die Löslichkeit des Phenanthrenpikrates in Alkohol bei Gegenwart eines Überschusses von Pikrinsäure oder Phenanthren. Er zeigte dadurch, daß das Pikrat in alkoholischer Lösung zum größten Teil dissoziiert ist. Die Löslichkeit des Pikrates wird sowohl durch Zusatz von überschüssigem Phenanthren, als auch durch Pikrinsäure herabgedrückt. Analog ist es bei Chinhydron. In beiden Fällen handelt es sich um Verbindungen, welche nur in Lösung dissoziiert sind. Beim Erkalten oder Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich nun die nicht dissoziierten Verbindungen aus. Zuerst entwickelte Nernst[7]) diese Theorien zur Bestimmung der Dissoziation binärer Verbindungen, später verwendeten sie Le Blanc und Noyes[8]) für elektrolytisch dissoziierte Verbindungen.

Sei (L) die Konzentration des nicht dissoziierten gelösten Chinhydrons, (Ch) und (Hd) die Konzentration seiner beiden Komponenten Chinon und Hydrochinon, in die das feste Chinhydron sich bei der Auflösung spaltet. (Alles in Grammformelgewichten per Liter ausgedrückt.) Wenn eine binäre Verbindung in Lösung teilweise dissoziiert, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz

---

[1]) Clark, Americ. chem. Journ. 14, 574.
[2]) Torry und Hardenbergh, Centr.-Bl. 1905, I., S. 869.
[3]) Haber und Russ, Z. f. physik. Chem. 47, 309 (1904).
[4]) Posner, Ann. Chem. 336, 119 (1904).
[5]) Biltris, Acad. Roy. de Bélgique [3] 32, 300; 35, 60.
[6]) Behrend, Z. f. physik. Chem. 15, 183 (1894).
[7]) Nernst, Z. f. physik. Chem. 4, 372 (1889).
[8]) Le Blanc und Noyes, Z. f. physik. Chem. 6, 241, 385 (1890); 9, 603 (1892).

$$\frac{(Ch) \cdot (Hd)}{(L)} = K$$

sein, gleichgültig, ob einer der beiden Bestandteile im Überschuß vorhanden ist oder nicht. Die Lösung ist stets mit Chinhydron gesättigt, welches sich als Bodenkörper vorfindet. Das Produkt (Ch) (Hd) wird daher konstant $= K.(L)$. Eine Vermehrung von (Hd) bedingt eine Verminderung von (Ch) und umgekehrt.

Die Methode, nach welcher gearbeitet wurde, war folgende: Zuerst wurde die „Löslichkeit" von Chinhydron in Wasser und von Chinon in Wasser bei 25° bestimmt. Nachdem die Flüssigkeit mit Chinon resp. Chinhydron als Bodenkörper in einem Thermostaten bei 25° mehrere Stunden lang geschüttelt worden war, filtrierte man durch ein vorgewärmtes Filter und bestimmte auf jodometrischem Wege in salzsaurer Lösung die Menge des gesamten, in der Lösung befindlichen, titrierbaren Chinons[1]), welches der Summe des gespaltenen und ungespaltenen Chinhydrons entspricht. Für Chinhydron fanden wir als analytische Löslichkeit in Wasser bei 25° 0,018 Mol/Liter. Für Chinon erhielten wir ebenfalls auf jodometrischem Wege als seine Löslichkeit im Wasser bei 25° 1,265 Mol/Liter.

Die große Löslichkeit des Chinons gegenüber Chinhydron in Wasser schließt ein Ausfallen desselben bei geringerem Hydrochinonzusatz aus. Bei unseren Versuchen hatten wir es also nur mit einem Bodenkörper: Chinhydron zu tun.

In einer zweiten Versuchsreihe lösten wir überschüssiges Chinhydron in Wasser, welches (h) Mol/Liter Hydrochinon enthielt, und bestimmten wieder jodometrisch das in der Lösung enthaltene Chinon + Chinhydron. Dasselbe führten wir auch aus, indem wir statt Hydrochinon (ch) Mol/Liter Chinon zusetzten.

Sei (L) die Konzentration des undissoziierten Chinhydrons, (A) die Konzentration der reduzierbaren Substanz in Mol/Liter und (h) resp. (ch) die Konzentration des Hydrochinon- resp. Chinonzusatzes, so erhält man die Dissoziationskonstante K aus folgenden Gleichungen:

$$K.(L) = [(A) - (L)]\,[(A) - (L) + (h)] = [(A) - (L)]\,[A - (L) - (ch)].$$

[1]) Die Prüfung der analytischen Methode wird im nächsten Kapitel besprochen werden.

Daß Chinhydron in wäßriger Lösung weitgehend in die beiden angegebenen Komponenten gespalten ist, geht am besten daraus hervor, daß das Produkt $K.(L)$ sehr nahe eine Konstante ist, wenn man (L) neben (A) resp. $(A)+(h)$ resp. $(A)-(ch)$ vernachlässigt.

Für diesen Fall nehmen die Gleichungen die Gestalten

$$K.(L) = [(A) + (h)]\,(A)$$
$$K.(L) = [(A) - (ch)]\,(A)$$

an. Für die Temperatur $(25{,}1 \pm 0{,}1)^0$ erhalten wir als Mittelwert dieses Produktes $P = 0{,}341$.

Tabelle I.

Temperatur	$(h) \times 10^3$	$(A) \times 10^3$	$(A)\,[(A)+(h)]$ resp. $(A)\,[(A)-(ch)]$
$25{,}1^0 \pm 0{,}1^0$	0	18,36	0,337
	0	18,36	0,337
	0	19,06	0,363
	0	18,83	0,355
	0	18,32	0,356
	0	18,09	0,327
	0	18,23	0,332
	0	17,87	0,319
	0	17,87	0,319
	0	17,76	0,315
	0	18,18	0,331
	0	18,40	0,339
	0	18,18	0,331
	0	18,22	0,332
	10	14,55	0,357
	10	14,60	0,359
	10	14,65	0,361
	10	14,37	0,350
	10	13,80	0,328
	10	13,76	0,327
	10	13,76	0,327
	20	11,53	0,363
	20	11,36	0,356
	20	11,62	0,367
	50	6,63	0,376
	50	6,59	0,373
	50	6,69	0,379
	$(ch) \times 10^3$		
	24,23	33,83	0,325
	24,23	34,05	0,334

Immerhin zeigt sich ein deutlicher Gang, wie am besten aus der Gegenüberstellung der für die einzelnen (h)-Werte sich ergebenden Mittelwerte in Tabelle II hervorgeht. Das bedeutet, daß die Dissoziation des gelösten Chinhydrons zwar sehr groß, aber immerhin nicht ganz vollständig ist. Hierfür spricht auch die bekannte Farbenänderung, die beim Vermischen wäßriger Chinon- und Hydrochinonlösungen eintritt: das Gemisch färbt sich beim Vermischen dunkelbraun. Infolgedessen lohnt sich der Versuch, (L) zu bestimmen. Die Bestimmung von (L) geschah derart, daß probeweise verschiedene Werte von (L) in die Gleichung:

$$K.(L) = [(A) - (L)]\,[(A) - (L) + (h)]$$

so lange eingesetzt wurden, bis die Summe der numerischen Abweichungen der einzelnen $K.(L)$-Werte von dem Mittelwerte ein Minimum erreichte. Hierbei halfen graphische Konstruktionen, indem man die Summe der numerischen Abweichungen als Ordinate, (L) als Abszisse aufträgt. Hierbei ergeben sich als wahrscheinlichste Werte $(L) = 1{,}3.10^{-3}$ und $K = 0{,}23$.

Wie aus Spalte 4 der Tabelle II ersichtlich, ist der Gang praktisch verschwunden. Zur Kontrolle haben wir auch die Versuche mit Chinonzusatz für $(L) = 1{,}3.10^{-3}$ berechnet. Wir finden $K = 0{,}21$. Bei der Berechnung von (L) wurden die Versuche mit Chinonzusatz nicht herbeigezogen, da sie zu wenig zahlreich sind.

Tabelle II.

(ch) resp. (h)	A mittel	P mittel	K für $(L) = 1{,}3.10^{-3}$
$(ch) = 24{,}23.10^{-3}$	$33{,}94.10^{-3}$	0,330	(0,21)
$(h) = 0$	$18{,}27.10^{-3}$	0,334	0,22
$(h) = 10.10^{-3}$	$14{,}21.10^{-3}$	0,344	0,23
$(h) = 20.10^{-3}$	$11{,}50.10^{-3}$	0,362	0,24
$(h) = 50.10^{-3}$	$6{,}64.10^{-3}$	0,376	0,23

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß eine bei $25{,}1^{0} \pm 0{,}1^{0}$ gesättigte Chinhydronlösung 1,3 Milli-Mol undissoziiertes Chinhydron und je 16,97 Milli-Mol freies Chinon und Hydrochinon enthält. Von dem gesamt in Lösung gegangenen Chinhydron sind ca. 93 % in seine Komponenten gespalten.

Titrimetrische Bestimmungen des Chinons und Chinhydrons.

Armand Valeur[1]) verwendete zuerst die Reaktion

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl + 2\,JK \rightleftarrows C_6H_6O_2 + 2\,KCl + J_2$$

zur titrimetrischen Bestimmung der Chinonderivate des Benzols. Er arbeitete in alkoholischer Lösung. Das ausgeschiedene Jod bestimmte er durch Titrieren mit $Na_2S_2O_3$.

Später untersuchten diese Reaktion Haber und Ruß[2]) genauer. Das auftretende Gleichgewicht

$$C_6H_4O_2 + (JH)_2 \rightleftarrows C_6H_6O_2 + J_2$$

bestimmten sie, da es durch Titration nicht möglich war, auf optischem Wege, indem sie photographisch die Farbenintensität durchleuchteter Tröge untersuchten.

Wir arbeiteten folgendermaßen: Zu einer wäßrigen Chinon- oder Chinhydronlösung setzten wir ein kurz vor dem Zusetzen bereitetes Gemisch von Jodkalium mit Schwefelsäure zu. Je nach den Bedingungen und den Konzentrationen scheidet sich das freiwerdende Jod rascher oder langsamer aus. Haber und Ruß stellten fest, daß diese Jodmenge nicht dem vorhandenen Chinon oder Chinhydron entspricht. Erst beim Titrieren mit Natriumthiosulfat scheidet sich weiteres Jod aus, indem durch Bildung von neuem Jodwasserstoff das Gleichgewicht gestört wird, ferner aber auch genügend Zeit für eine Umlagerung des Chinonkerns vorhanden ist. Daher finden wir auch, daß eine Verringerung des JH-Gehaltes nur einen geringen Einfluß auf die Endwerte ausübt. Die Reaktion verläuft aber langsamer, was aus der längeren oder kürzeren Zeitdauer, welche beim Titrieren bis zu dem erneuten Auftreten der Jodfärbung vergeht, zu erkennen ist. Durch unsere Versuche kamen wir zu folgenden Resultaten:

Vor allem ist die Reaktion genügend quantitativ, um zur titrimetrischen Bestimmung von Chinon oder Chinhydron verwendet zu werden. Verlangsamt wird die Reaktion durch Verdünnung mit Wasser und durch kleinere Säure- und Jodkalikonzentrationen. Licht hat keinen merklichen Einfluß, ebenso ein Zusatz von Hydrochinon. Hingegen haben die bei der

---

[1]) Armand Valeur, Chem. Centr. 1899, II., S. 906.

[2]) Haber und Ruß, Z. f. physik. Chem. 47, 309 (1904).

Titration gebildeten Reaktionsprodukte einen kleinen Einfluß. Setzt man in eine bereits titrierte Lösung neues Chinon zu, so scheidet sich wieder Jod aus, welches titriert werden kann. Die dafür gefundenen Werte sind aber zu klein.

Beleganalysen zu Chinontitrationen.

Zusammensetzung der zu titrierenden Lösungen in ccm						Chinhydr.-[1]) Titration	Chinon-[2]) Titration
Chh.	Ch	Hydr.	JK[3])	H_2SO_4[4])	H_2O	Mittelwerte	
25	—	—	20	10	10	4,94	—
25	—	—	20	10	60	4,94	—
25	—	—	20	10	110	4,88	—
25	—	—	20	5	15	4,93	—
25	—	[6])	20	1	20	4,84	—
Einfluß d. Lichtes[5]) 25	—	—	20	10	10	4,97	—
—	10	—	20	10	10	—	9,12
—	10	—	20	10	110	—	9,11
—	10	—	20	1	20	—	9,20

Die bei der Titration gebildeten Produkte haben Einfluß:

Zusammensetzung der zu titrierenden Lösungen in ccm				Chinhydron-Titration	Chinon-Titration
Chinon	JK	H_2SO_4	H_2O	Mittelwerte	
10	5	10	15	—	I. 9,22
10	wurden wieder der bereits titrierten				II. 8,35
10	Lösung zugesetzt				III. 7,42
10	20	10	100	=	I. 9,11
10	wurde wieder der bereits titrierten				II. 8,74
10	Lösung zugesetzt				III. 8,42

Zusammenfassung.

1. Bei 25,1° wurde die Löslichkeit des undissoziierten Chinhydrons in Wasser zu etwa $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Grammformelgewicht pro Liter gefunden.

---

[1]) Chinhydron-Einwage (100prozent.) 5,00 ccm $Na_2S_2O_3$. 0,1 molar.

[2]) Chinon-Einwage (100prozent. angenommen) entspricht 9,34 ccm $Na_2S_2O_3$ 0,1 molar.

[3]) JH $^1/_2$ molar.

[4]) 10 ccm konzentrierte H_2SO_4 zu 100 ccm H_2O aufgefüllt.

[5]) Die Titrationen wurden im Sonnenlicht ausgeführt.

[6]) Hydrochinon in großem Überschuß.

2. Die Dissoziationskonstante

$$\frac{(\text{Chinon})\,(\text{Hydrochinon})}{(\text{Chinhydron})}$$

wurde bei 25,1° zu etwa 0,23 gefunden.

Dresden, Wiss. phot. Institut der technischen Hochschule, Januar 1912.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

XI. Über Hexabromoseleneate;

von

A. Gutbier und W. Grünewald.

Im Anschlusse an die von A. Gutbier und F. Flury mitgeteilten Arbeiten über die Halogenosalze des Tellurs[1]) haben wir eine systematische Untersuchung über die Hexabromoseleneate der Alkalien und der leichter zugänglichen aliphatischen Ammoniumverbindungen ausgeführt.

Einige von den im Laufe dieser Untersuchung dargestellten Verbindungen sind bereits von W. Muthmann und J. Schäfer[2]), James F. Norris[3]) und Victor Lenher[4]) beschrieben[5]) und nach den folgenden Verfahren erhalten worden:

I. Muthmann und Schäfer haben gefunden, daß Selendioxyd von Bromwasserstoffsäure zu einer tief braunen, H_2SeBr_6 enthaltenden Flüssigkeit aufgenommen wird, die mit konzentrierten Lösungen von Ammonium- und Kaliumbromid unter Bildung der entsprechenden Bromosalze reagiert.

II. Lenher verfuhr zur Gewinnung der Alkalihexabromoseleneate so, daß er zu der Lösung des Alkalibromids, in der

---

[1]) Dies. Journ. [2] **83**, 145 (1911).

[2]) Ber. **26**, 1008 (1893).

[3]) Amer. Chem. Soc. **20**, 490 (1898).

[4]) Amer. Chem. Soc. **20**, 555 (1898).

[5]) Wir stellen die speziellen Ergebnisse der älteren Forschungen mit den unsrigen im experimentellen Teile zusammen.

sich die nötige Menge Selen befand, Brom hinzufügte. Hierbei wird aus Selen und Brom zunächst Se_2Br_2 und dann $SeBr_4$ gebildet[1]), und letzteres lagert direkt Alkalibromid an.

III. Hexabromoseleneate organischer Ammoniumverbindungen erhielt Norris bei der Einwirkung der freien Basen auf bromwasserstoffsaure Lösungen von $SeBr_4$ und Lenher unter Verwendung alkoholischer Lösungen nach zwei Methoden. Er ließ entweder die konzentrierten alkoholischen Lösungen des betreffenden Amins und von $SeBr_4$ miteinander reagieren oder das in Alkohol gelöste Ammoniumbromid auf eine mit Alkohol versetzte Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Bromwasserstoffsäure wirken.

Das von uns benutzte Verfahren zur Bereitung der Anlagerungsverbindungen war folgendes:

Wir stellten zunächst beständige Lösungen von H_2SeBr_6, deren Gehalt man leicht ermitteln kann, her, indem wir fein verteiltes Selen bei Gegenwart von starker Bromwasserstoffsäure erschöpfend bromierten. Abgemessene Mengen dieser tiefbraunen Flüssigkeiten wurden dann mit ebenfalls dem Gehalte nach bekannten wäßrigen Lösungen der Alkalibromide bzw. bromwasserstoffhaltigen Lösungen der aliphatischen Ammoniumbromide bei gewöhnlicher Temperatur vermischt. Man wählte die Konzentration der Flüssigkeiten so, daß sich die Reaktionsprodukte schnell und in krystallinischer Form abscheiden konnten. Außerdem wurde dafür gesorgt, daß bei der Bildung dieser Verbindungen ein Überschuß von H_2SeBr_6 und genügend viel Bromwasserstoff zugegen war.

Da die Bromsalze gegen verdünnte Bromwasserstoffsäure bereits recht empfindlich sind, erfolgte ihre Reinigung wie die der Halogenosalze des Tellurs so, daß man die Produkte direkt mit der Mutterlauge erhitzte, durch tropfenweise erfolgenden Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure in Lösung brachte und die Filtrate der Krystallisation überließ.

Die Krystalle sind durch lebhaften Glanz und prachtvolle Farbe ausgezeichnet und lassen das Licht unter dem Mikroskope rot durchscheinen. Sie sind wasserfrei und luftbeständig.

---

[1]) R. Schneider, Pogg. Ann. 129, 450 (1866); Ernst Beckmann und Rud. Hanslian, Z. f. physik. Chem. 70, 1 (1910).

Her Professor Dr. H. Lenk hatte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank sagen, die Güte, auch diese Präparate krystallographisch zu untersuchen. Wir verdanken ihm alle im experimentellen Teile gebrachten diesbezüglichen Notizen und auch folgenden allgemeinen Bericht:

„Die Alkalihexabromoseleneate sind alle einfach brechend und gehören dem regulären Systeme an. Sie zeigen stets Oktaeder, häufig auch, insbesondere Kalium- und Rubidiumhexabromoseleneat, den Würfel.

Die übrigen Krystalle sind durchweg entweder zu klein oder mit allzu unvollkommenen Flächen ausgebildet, als daß sie der goniometrischen Messung unterworfen werden könnten. Es war sonach nur die morphologische und optische Untersuchung unter dem Mikroskope möglich."

Das einzige Lösungsmittel, von dem die Bromosalze ohne Zersetzung aufgenommen werden, ist konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Wasser bewirkt weitgehende Zersetzung und Bildung farbloser klarer Flüssigkeiten, die sich beim Aufkochen nicht verändern und beim Eindampfen, wie auch schon Muthmann und Schäfer fanden, sich rot färben. Beim Abkühlen derartiger eingekochter Lösungen scheiden sich einheitliche Krystallisationen nicht aus.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. Sie bildet je nach dem Grade ihrer Verdünnung schwach gelbe bis farblose Lösungen, die beim Eindampfen rot werden und dann beim Abkühlen ebenfalls uneinheitliche Krystallisationen liefern.

96prozent. Alkohol löst die aliphatischen Derivate zu gelben Flüssigkeiten auf, die durch Wasser sofort vollständig entfärbt werden.

Experimenteller Teil.

A. Ausgangsmaterialien.

Das von Kahlbaum-Berlin bezogene Selen wurde folgendermaßen gereinigt[1]):

[1]) Vgl. Victor Lenher, a. a. O.; Hugot, Ann. Chim. Phys. [7] 21, 34 (1900); J. Meyer, Z. anorg. Chem. 31, 395 (1902); A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann, Z. anorg. Chem. 41, 294 (1904).

Man trug das möglichst fein gepulverte Material in mäßig verdünnte, erwärmte Salpetersäure ein, brachte die Lösung auf dem Wasserbade[1]) zur Trockene und dampfte den Rückstand öfters mit Wasser ab. Dann nahm man das Dioxyd in Wasser auf, verdampfte das Filtrat zur Trockene und sublimierte den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten hatte. Aus der wäßrigen Lösung des Sublimats fällte man nicht mehr als höchstens 85% des angewandten Selens mittels Hydraziniumsulfats in der Siedehitze aus. Das schwarze Pulver wurde mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und nochmals in Dioxyd übergeführt, das man mehrere Male mit Wasser abdampfte, bis nahe zur Sublimation erhitzte und dann nach dem Vorschlage von J. Thomsen[2]) in wäßriger Lösung mit reinem, frisch bereitetem Barytwasser behandelte. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand dreimal sublimiert.

Aus diesem reinen Dioxyd bereiteten wir Selen durch Reduktion mittels Hydraziniumchlorids.[3]) Die Niederschläge

---

[1]) Es empfiehlt sich, das Eindampfen der Lösungen nicht über freier Flamme vorzunehmen, denn E. Wohlwill, Ann. Chem. 114, 176 (1860), hat schon angegeben, daß die Lösung beim Abdampfen in einer Retorte plötzlich, sobald die überschüssige Säure und das Wasser verflüchtigt sind, in eine lebhaft wallende Bewegung gerät, und daß sich hierbei viel Dioxyd verflüchtigt, während der Rest in der Retorte zu einer schneeartigen Masse erstarrt.

In Gmelin-Friedheim-Peters' Handbuch der anorganischen Chemie, VII. Aufl., 1, Abt. 1, S. 758, findet sich im Anschlusse an diese Mitteilung folgendes, aus der älteren Auflage übernommenes Zitat: „Ein solches explosionsartiges Verhalten beim Abdampfen konnten weder J. Thomsen noch Topsöe jemals bemerken." Zu diesem Zitat ist zu bemerken, daß J. Thomsen in der angezogenen Abhandlung, Ber. 2, 598 (1869), sich nicht darüber ausspricht, ob er ein solches Verhalten beobachtet habe oder nicht. Topsöes „Krystallographisch-chemische Untersuchungen über die selensauren Salze" (Kopenhagen 1870) sind uns im Originale leider nicht zugänglich.

Es sei kurz darauf hingewiesen, daß man die von Wohlwill beschriebenen Erscheinungen jederzeit, wenn auch in vielleicht nicht ganz so heftiger Weise, als er angibt, reproduzieren kann, wenn man wie er die salpetersaure Lösung in einer Retorte über freier Flamme schnell abdampft.

[2]) Ber. 2, 598 (1869).

[3]) Z. anorg. Chem. 41, 294 (1904).

wurden mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, bei 110° getrocknet und äußerst fein zerrieben.

Zur Überführung in H_2SeBr_6 wird das fein verteilte Selen in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit starker Bromwasserstoffsäure überschichtet und nun unter Wasserkühlung mit ein wenig mehr als der berechneten Menge Brom, das man langsam und unter Umschwenken zutropft, versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und findet am anderen Morgen eine braune, meist mit prachtvoll dunkelroten Krystallen durchsetzte Flüssigkeit vor, die man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, die Krystalle schnell lösender Bromwasserstoffsäure klärt und dann durch eine dicke Schicht von Glaswolle abfiltriert. Die klare, spezifisch schwere Lösung hält sich, vor Licht geschützt, in Glasstöpselflaschen sehr lange Zeit. Der Gehalt der Lösung wurde in mit Wasser sehr stark verdünnten Proben nach dem unter B angegebenen Verfahren ermittelt.

Die Alkalibromide und ebenso die organischen Basen, aus denen wir die Bromide selbst bereiteten, waren von Kahlbaum-Berlin bezogen.

B. Analytische Methode.

Zu den gewichtsanalytischen Bestimmungen der lufttrockenen Substanzen bedienten wir uns der Reduktion mittels Hydraziniumsulfats[1]) in der bereits beschriebenen Weise[2]); nur wurden die Fällungen nicht mehr in Porzellanschalen, sondern in Bechergläsern vorgenommen. Das abgeschiedene Selen wurde im Neubauer-Brunck-Tiegel[3]) gesammelt.

Es ist bekannt, daß dieses Verfahren der Selenbestimmung ganz vortreffliche Resultate liefert.[4])

C. Hexabromoseleneate.

I. Ammoniumhexabromoseleneat, $(NH_4)_2SeBr_6$.

Von Muthmann und Schäfer, sowie von Lenher in roten Oktaedern gewonnen.

---

[1]) P. Jannasch, Ber. 31, 2377 (1898).
[2]) Z. anorg. Chem. 41, 297 (1904).
[3]) Chem. Ztg. 33, 649 (1909).
[4]) Vgl. Beckmann und Hanslian, a. a. O.

Der von uns direkt erhaltene Niederschlag stellte ein rotes Krystallpulver dar, das beim Umkrystallisieren prachtvoll rote, metallisch glänzende, reguläre Oktaeder lieferte. Die Krystalle entsprechen vollkommen denjenigen, die man nach dem Verfahren von Muthmann und Schäfer erhält.

0,2083 g gaben 0,0279 g Se.

Berechnet für $N_2H_8SeBr_6$:	Se	13,32 %
Gefunden:	Se	13,39 „ .

II. Kaliumhexabromoseleneat, K_2SeBr_6.

Ist von Muthmann und Schäfer, sowie von Lenher als dunkelorangerotes, aus regulären Oktaedern bestehendes Pulver erhalten worden.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem roten, krystallinischen Niederschlage, der in gereinigtem Zustande prachtvoll dunkelrote, metallisch glänzende, reguläre Oktaeder mit untergeordneten Würfelflächen darstellt. Die Krystalle sind leichter löslich als die der Ammoniumverbindung.

0,7671 g gaben 0,0946 g Se.

Berechnet für K_2SeBr_6:	Se	12,43 %
Gefunden:	Se	12,33 „ .

III. Rubidiumhexabromoseleneat, Rb_2SeBr_6.

Wurde von Lenher in Gestalt roter regulärer Krystalle erhalten.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten scheidet sich sogleich ein gelbroter Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren prächtig rote, metallschimmernde, reguläre Oktaeder mit Würfelflächen liefert. Die Krystalle sind bedeutend schwerer löslich als die der Ammonium- und Kaliumverbindung.

0,6000 g gaben 0,8652 g Se.

Berechnet für Rb_2SeBr_6:	Se	10,65 %
Gefunden:	Se	10,87 „ .

IV. Cäsiumhexabromoseleneat, Cs_2SeBr_6.

Von Lenher als rote reguläre Krystalle beschrieben.

Die Anlagerungsverbindung ist noch schwerer löslich als die bisher beschriebenen und wird daher auch bei größerer Verdünnung der Komponenten sogleich als gelblich-roter Niederschlag abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren liegen granatrote, reguläre Oktaeder vor.

0,5635 g gaben 0,0534 g Se.

Berechnet für Cs_2SeBr_6:	Se 9,61%
Gefunden:	Se 9,48 „ .

V. Methylammoniumhexabromoseleneat, $[CH_3.NH_3]_2SeBr_6$.

Von Lenher als roter Niederschlag gewonnen.

Bei der Vereinigung der Komponenten scheidet sich ein roter Niederschlag aus, der bei der Reinigung prachtvoll glänzende, dunkelrote Krystalle liefert. Sie sind oktaederähnlich, mit abgerundeten Kanten und meist vertieften (Wachstumsdefekte aufweisenden) Flächen, häufig tafelig ausgebildet mit ungleich sechsseitigem Umriß. Doppelbrechung sowie einachsiges Interferenzbild deuten auf hexagonale Rhomboedrie. Demnach würden die Krystalle als Kombination eines oktaederähnlichen Rhomboeders *R* mit der Basis *OR* zu deuten sein.

0,3706 g Substanz gaben 0,0472 g Se.

Berechnet für $C_2H_{12}N_2SeBr_6$:	Se 12,72%
Gefunden:	Se 12,74 „ .

VI. Dimethylammoniumhexabromoseleneat, $[(CH_3)_2.NH_2]_2SeBr_6$.

Wurde von Norris und von Lenher in Form roter, prismatischer Nadeln erhalten.

Das Bromosalz fällt sofort als dunkelroter, krystallinischer Niederschlag aus und stellt in gereinigtem Zustande prachtvoll rote und glänzende, langgestreckte Prismen dar.

0,2635 g gaben 0,0317 g Se.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2SeBr_6$:	Se 12,17%
Gefunden:	Se 12,03 „ .

Die Mutterlauge lieferte nach längerem Stehen noch eine zweite Krystallabscheidung. Diese bestand zum Teil aus orangeroten, langgestreckten, matten und undurchsichtigen Prismen mit rauher Oberfläche, zum Teil aus winzigen, den ersterwähnten adhärierenden, braunrot durchscheinenden bzw. durchsichtigen, gerade auslöschenden Kryställchen, die man als Kombination eines rhombischen Prismas ∞P mit abstumpfenden $\infty \bar{P} \infty$-Flächen und terminaler Endigung durch $\bar{P} \infty$ deuten könnte.[1])

[1]) Vgl. P. Groth, Chem. Krystallographie I, 504, Fig. 304.

VII. Trimethylammoniumhexabromoseleneat, $[(CH_3)_3.NH]_2SeBr_6$.

Von Norris und von Lenher als rote Oktaeder beschrieben.

Scheidet sich sogleich als roter, krystallinischer Niederschlag aus und liegt nach dem Umkrystallisieren in prachtvoll dunkelroten, sehr kleinen leistenförmigen Kryställchen von rhombischer (?) Form vor, als Prisma ∞P (= ca. 85°), stark vorwaltendes OP und Querdoma $\breve{P}\infty$ zu deuten. Ob die als ∞P gedeuteten Flächen senkrecht auf OP stehen oder nicht, läßt sich nicht feststellen. Demnach wäre auch Zugehörigkeit zum monoklinen System möglich. Gerade Auslöschung; auf OP Austritt einer spitzen Bisectrix; optische Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung der Kryställchen, also $\infty P\infty$.

0,2775 g gaben 0,0293 g Se.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2SeBr_6$:	Se	11,66 %
Gefunden:	Se	10,56 „ .

VIII. Äthylammoniumhexabromoseleneat, $[C_2H_5.NH_3]_2SeBr_6$.

Wurde von Lenher in flachen, hexagonalen, roten Prismen erhalten.

Der direkt sich ausscheidende gelblichrote Niederschlag krystallisiert bei der Reinigung in prächtig glänzenden, orangeroten Blättchen aus. Sie zeigen hexagonale oder trigonale Umrisse und sind vielfach dünnschuppig übereinander gelagert. Optisch einachsig negativ.

0,2886 g gaben 0,0354 g Se.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2SeBr_6$:	Se	12,17 %
Gefunden:	Se	12,27 „ .

IX. Diäthylammoniumhexabromoseleneat, $[(C_2H_5)_2.NH_2]_2SeBr_6$.

Beim Vermischen der Komponenten scheidet sich ein roter Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren braunrote, prächtig glänzende Nadeln und Spieße liefert. Die gedrungenen, leistenförmig oder dicktafelig ausgebildeten Kryställchen weisen monoklinen Habitus auf.

0,3257 g gaben 0,0368 g Se.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2SeBr_6$:	Se	11,20 %
Gefunden:	Se	11,30 „ .

X. n-Propylammoniumhexabromoseleneat, $[C_3H_7.NH_3]_2SeBr_6$.[1])

Die sofort entstehende rote Abscheidung krystallisiert rein in prachtvoll rubinroten, metallisch glänzenden Täfelchen und Leistchen von rhombischem Habitus, ähnlich der Trimethylammoniumverbindung. Unter dem Mikroskope lassen sich die sechsseitig umrissenen Täfelchen deuten als $OP.\infty P$ (96°). $\infty \breve{P} \infty$. Winkel $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 132°$. Gerade Auslöschung; auf OP undeutlicher Austritt einer stumpfen (?) Bisectrix; optische Achsenebene $= \infty \breve{P} \infty$.

0,5020 g gaben 0,0553 g Se.

Berechnet für $C_6H_{28}N_2SeBr_6$:	Se	11,66 %
Gefunden:	Se	11,02 „ .

XI. n-Butylammoniumhexabromoseleneat, $[C_4H_9.NH_3]_2SeBr_6$.

Der beim Vermischen der Komponenten entstehende gelbrote Niederschlag krystallisiert beim Reinigen in prachtvoll glänzenden, orangeroten Blättchen. Die Krystalle ähneln denen der n-Propylammoniumverbindung. $OP.\infty P$ (118°). $\infty \breve{P} \infty$. Winkel $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 121°$. Gerade Auslöschung; optische Achsenebene $= \infty \breve{P} \infty$.

0,2477 g gaben 0,0278 g Se.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2SeBr_6$:	Se	11,20 %
Gefunden:	Se	11,22 „ .

XII. i-Butylammoniumhexabromoseleneat, $[C_4H_9.NH_3]_2SeBr_6$.

Der direkt sich abscheidende Niederschlag ist rot und liefert beim Umkrystallisieren leuchtend rote, undeutlich sechsseitig umgrenzte Täfelchen. Optisch einachsig; etwas gestörtes Intenferenzbild von negativem Charakter.

0,4712 g gaben 0,0510 g Se.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2SeBr_6$:	Se	11,20 %
Gefunden:	Se	10,82 „ .

XIII. Äthylendiammoniumhexabromoseleneat, $[C_2H_4.N_2H_6]SeBr_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem roten Niederschlage, der in gereinigtem Zustande granatrote, metallisch

[1]) Die i-Propylammoniumverbindung ließ sich nicht analysenrein erhalten.

glänzende, kubisch erscheinende Kryställchen mit einem dreieckig abgestumpften Eckenpaare darstellt. Die schiefe Auslöschung der ziemlich stark doppelbrechenden Kryställchen verweist sie in das trikline System.

0,4254 g gaben 0,0542 g Se.

Berechnet für $C_2H_{10}N_2SeBr_6$:	Se	12,76 %
Gefunden:	Se	12,74 „ .

XIV. Propylendiammoniumhexabromoseleneat, $[C_3H_6.N_2H_6]SeBr_6$.

Scheidet sich sogleich als roter Niederschlag ab und liegt nach dem Umkrystallisieren in leuchtenden, granatroten, innig verwachsenen, tafelförmigen (schwerspatähnlichen) Kryställchen von rhombischem Habitus vor. Zu deuten als ∞P (ca. 95°). $OP.\breve{P}\infty$. Gerade Auslöschung.

0,5933 g gaben 0,0742 g Se.

Berechnet für $C_3H_{12}N_2SeBr_6$:	Se	12,48 %
Gefunden:	Se	12,51 „ .

Erlangen, im November 1911.

Bemerkung zu der Arbeit von E. Erdmann: „Über die Autoxydation von Trichloräthylen“;[1])

von

H. Staudinger.

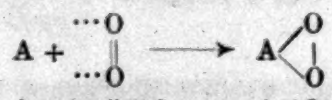
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

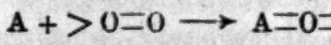
Da durch die Arbeit von Herrn E. Erdmann eine unbeabsichtigte irrtümliche Auffassung über die dort behandelte Autoxydationstheorie aufkommen könnte, so sollen folgende Zeilen zur Klarstellung beitragen.

Auf eine Anregung von Herrn Geh. Rat Engler hin hatte ich mit einigen Mitarbeitern im hiesigen Laboratorium die Untersuchungen über die Autoxydationsprozesse organischer

[1]) E. Erdmann, dies. Journ. [2] 85, 87.

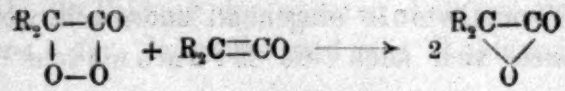
Verbindungen fortgesetzt[1]), und es ergab sich dabei, daß sich der molekulare Sauerstoff an einen autoxydablen Körper (A) nicht symmetrisch nach Formel I, sondern asymmetrisch, nach Formel II anlagert:[2])

I 

II 

Speziell Untersuchungen über die Autoxydation der Ketene führten zu diesem Resultat.[3]) Bei den Ketenen erhält man nämlich als Autoxydationsprodukt neben sehr zersetzlichen Moloxyden, die leicht in Ketone und Kohlensäure zerfallen, — eine Reaktion, die als Vierringsspaltung eines symmetrischen Moloxydes aufzufassen ist, —

auch Monoxyde, die sich nicht aus den symmetrischen Moloxyden gebildet haben können:



Denn eine Zersetzung eines Vierrings nach vorstehender Gleichung war unwahrscheinlich[4]), nachdem sich gezeigt hatte, daß sich Vierringe allgemein leicht in zwei ungesättigte Teile spalten.[5])

Die Bildung der Monoxyde wurde deshalb durch Zerfall

[1]) Vergl. C. Engler und I. Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation", Braunschweig, 1904. — Ferner die Arbeiten von C. Engler u. Mitarbeitern, Ber. **30**, 1669; **31**, 3046; **33**, 1090; **34**, 2933; **36**, 2642, u. a.

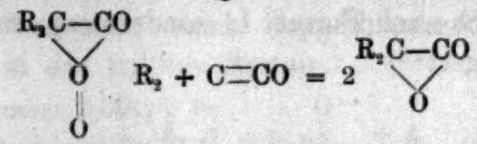
[2]) Schon früher ist die Ansicht geäußert worden, daß Peroxyde ein vierwertiges Sauerstoffatom enthalten können; vergl. Kingzett, Chem. News **46**, 41 u. 183; ferner Ebler u. Schott, dies. Journ. [2] **78**, 289 u. a.

[3]) Vgl. K. Dyckerhoff, „Beiträge zur Autoxydation organischer Körper", Dissertation, Karlsruhe 1910. Ferner: L. Ruzicka, „Über Phenylmethylketen", Dissertation, Karlsruhe 1911.

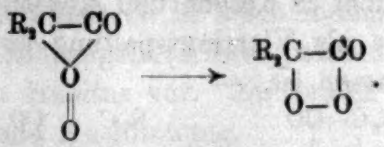
[4]) Dies wurde auch durch eine Reihe von Versuchen bestätigt, die zum Teil in einer gleichzeitig erscheinenden Broschüre beschrieben werden; vgl. Chemie in Einzeldarstellungen, I. Bd., „Die Ketene" (Stuttgart, Ferd. Enke, 1912), S. 49.

[5]) H. Staudinger: „Über die Bildung und Spaltung von Vierringen, Ber. **44**, 521 (1911).

eines asymmetrischen Moloxyds zu erklären versucht; eines Moloxyds, das ein vierwertiges Sauerstoffatom enthält:

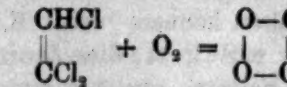


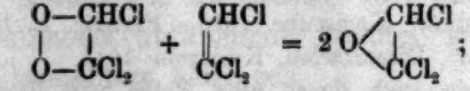
Solche Moloxyde werden überhaupt die primären Produkte bei dem Autoxydationsprozeß sein, und die symmetrischen Moloxyde, die in einzelnen Fällen isolierbar sind, könnten sich aus ihnen durch Umlagerung bilden, eine Reaktion, die die Umwandlung eines Dreirings in einen Vierring darstellt:



Diese Hypothesen erwiesen sich dann auch als zweckmäßig zur Erklärung der Autoxydationsvorgänge anderer organischer Körper, speziell der halogensubstituierten Äthylenderivate, die von Demole eingehend untersucht worden sind[1]), und mit denen sich auch die Erdmannsche Arbeit beschäftigt.

Über diese Ansichten referierte ich auf der Karlsruher Naturforscherversammlung 1911[2]), und zwar besprach ich gerade eingehend die Autoxydation des Trichloräthylens auf Grund der Erdmannschen Untersuchungen, weil ich annahm, daß Herr Erdmann, der der Sitzung anwohnte, sich für die neue Deutung seiner Resultate interessieren könnte. Herr F. W. Patzschke hat nämlich in seiner, bei Herrn Erdmann ausgeführten Dissertation dem Autoxydationsprozeß des Trichloräthylens durch folgende Formeln wiedergegeben:[3])

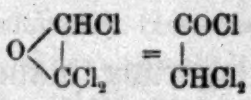
1. 

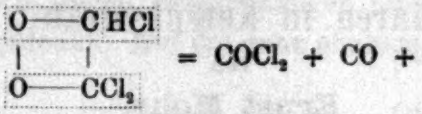
2. 

[1]) Demole, Ber. 11, 315, 1302, u. 1307 (1878).

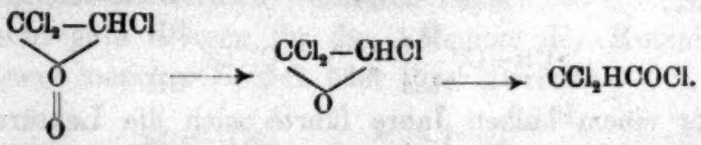
[2]) Vergl. die Referate Chem. Ztg. 1911, Nr. 118, S. 1097 und Z. f. angew. Chem. 1911, S. 1916.

[3]) Fr. W. Patzschke: Autoxydation und Oxydation des Trichloräthylens, Halle a. S. 1908, S. 26

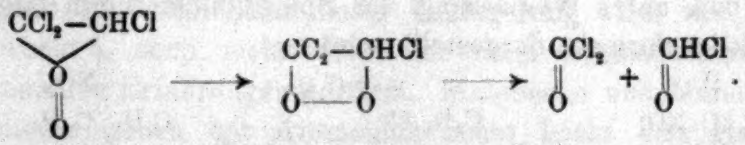
3. 

2a. 

Da mir aus dem oben angeführten Grund der hier vorausgesetzte Übergang eines Vierrings in einen Dreiring unwahrscheinlich schien, so führte ich damals aus, daß man als primäres Autoxydationsprodukt auch beim Trichloräthylen ein asymmetrisches Moloxyd annehmen muß, durch dessen Zersetzung die Bildung des Monoxyds erklärt wird.[1])

I 

Weiter sollte dann durch Umlagerung des primären Moloxyds in das symmetrische und Zerfall dieses symmetrischen Moloxyds (II) die Bildung der anderen Autoxydationsprodukte, des Phosgens, der Salzsäure und des Kohlenoxyds zu erklären sein.

II 

Ich freue mich, daß Herr E. Erdmann im wesentlichen Punkt[2]), nämlich in der Annahme, daß sich das Sauerstoffmolekül beim Autoxydationsprozeß primär asymmetrisch anlagert, sich meiner Ansicht angeschlossen hat, und in der zitierten Arbeit nun auch die Bildung des Monoxyds nach der obigen Gleichung formuliert.[3])

---

[1]) Die Umlagerung des Monoxyds in das Säurechlorid entspräche der häufig beobachteten Umwandlung von Äthylenoxyden in Aldehyde.

[2]) Auf eine abweichende Auffassung der sekundären Reaktionen möchte ich hier nicht eingehen; bei einer umfangreicheren Arbeit, die später über dieses Gebiet erscheinen soll, wird sich event. dazu Gelegenheit bieten.

[3]) Vergl. E. Erdmann, dies. Journ. [2] 85, 82 (1912).

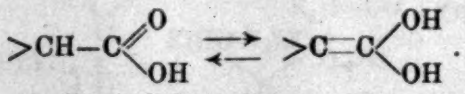
Über die reversible Umlagerung mancher Carbonsäuren in Ketenhydrate;

von

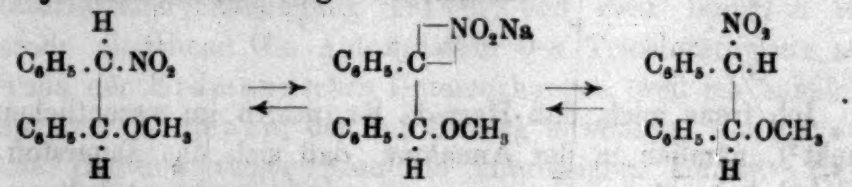
Ernst Mohr.

(Eingegangen am 7. Februar 1912.)

Ossian Aschan diskutiert in einer soeben veröffentlichten Arbeit über Isofenchocamphersäure[1]) einige Konsequenzen der Annahme, daß unter gewissen Umständen der Essigsäurerest sich reversibel in die Dioxyäthylen- oder Ketenhydratgruppe umlagert:



Vor einem halben Jahre führte mich die Lektüre einer Arbeit von Heim[2]) vor dieselbe Frage. Heim fand, daß keine der beiden stereoisomeren Formen des 1,2-Diphenyl-2-nitroäthan-1-oxymethans beim Ausfällen aus der alkalischen Lösung unverändert zurückgewonnen wird; immer fällt ein Gemisch der beiden Stereoisomeren aus. Dies kann schematisch und unter Weglassung der Spiegelbilder durch folgende Projektionsformeln dargestellt werden:



Bei der Reaktionsfolge

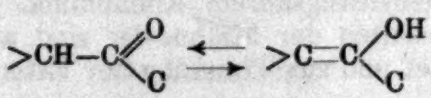
$$>CH.NO_2 \longrightarrow >C:NO_2Na \longrightarrow >CH.NO_2$$

vertauschen also, wenigstens bei einem gewissen Bruchteil aller Moleküle, die Nitrogruppe und das Wasserstoffatom ihre Plätze. Daß das, was hier bei einer Nitronsäure sich abspielt, unter Umständen vielleicht auch bei Carbonsäuren passieren kann, ist ein sehr naheliegender Gedanke, und so suchte ich nach Beobachtungen, die die Annahme einer reversiblen Umlagerung substituierter Essigsäuren in Ketenhydrate im Sinne des oben angeführten Schemas stützen könnten. Ich verzichte hier auf die Diskussion der aussichtsreichen und zum Teil schon von

[1]) Aschan, Ann. Chem. 387, 1 (1912).

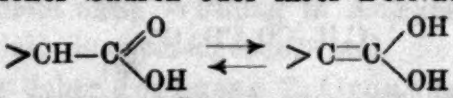
[2]) Heim, Ber. 44, 2013 (1911).

Werner[1]) angedeuteten Gesichtspunkte, die sich aus diesem Schema für die Stereochemie der Carbonsäuren ergeben, da Herr Aschan solche Besprechungen offenbar später noch zu publizieren gedenkt. Auf die ganz analoge Keton-Enol-Umlagerung

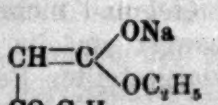


hat Anschan bereits hingewiesen, und es ist wohl nicht nötig, hier nochmals auseinanderzusetzen, wie man mit ihr die Menthoninversion, die Racemisation des aktiven Benzoins[2]) und die bekannten Umlagerungen in der Zuckergruppe und bei gewissen Cinchoninderivaten[3]) erklären kann.

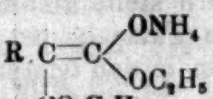
Recht gute Stützen für die Annahme der Ketenhydratumlagerung mancher Säuren oder ihrer Derivate



findet man auch auf strukturchemischem Gebiete. Daß im Natriummalonester, ähnlich wie im Natriumacetessigester (oder richtiger: Natriumoxycrotonsäureester), das Natrium am Sauerstoff sitzt (I), ist heute zum mindesten sehr wahrscheinlich; und die Möglichkeit dieser Umlagerung wird, wie Rabe hervorhebt[4]), noch mehr durch die beim Glutaconsäureester gesammelten Erfahrungen gestützt. Malonester und Monoalkylmalonester gehen mit Ammoniak recht leicht und glatt in Diamide über[5]), während die auf anderem Wege (z. B. aus den Dialkylmalonylchloriden) leicht darstellbaren Dialkylmalonyldiamide aus den Estern gar nicht oder nur äußerst langsam entstehen. Fischer und Dilthey vermuten daher, daß der Amidbildung aus dem Ester die Bildung des Ammoniumsalzes (II)



(I)



(II)

[1]) Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 52 (1904).

[2]) Wren, Journ. chem. Soc. 95, S. 1593; Chem. Centr. 1909, II, S. 2006.

[3]) S. z. B. Rabe, Ann. Chem. 373, 92 (1910); Ber. 43, 2964 (1910).

[4]) Rabe, Ann. Chem. 342, 329 (1905).

[5]) E. Fischer und A. Dilthey, Ber. 35, 844 (1902).

vorausgeht, und stützen diese Vermutung mit dem Hinweis darauf, daß Benzoësäureester sich mit Ammoniak langsamer umsetzt, als Phenylessigester, daß Trimethylessigester mit Ammoniak nicht das Amid liefert und daß Benzamid aus benzoësaurem Ammonium bei 154° viel langsamer entsteht, als Phenylacetamid aus phenylessigsaurem Ammonium. Die soeben erwähnten Eigenschaften der Malonester sind auch bei anderen Estern beobachtet und zur Trennung der Ester mit der Gruppe

$$>C.CO_2R$$

von solchen mit den Gruppen

$$-CH_2.CO_2R \text{ und } >CH.CO_2R$$

wiederholt benutzt worden.[1])

Ein interessantes, schwefelhaltiges Derivat eines Ketenhydrats hat Kelber[2]) gefunden. Acetophenon gibt mit Ätzkali und Schwefelkohlenstoff das sogenannte Phenyl-β,β-dimercaptovinylketon,

$$C_6H_5.CO.CH:C\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix},$$

dessen Struktur sich am klarsten daraus ergibt, daß der Äthylenäther

$$C_6H_5.CO.CH:C\begin{matrix}S.CH_2\\|\\S.CH_2\end{matrix},$$

bei der Reduktion Äthylphenylketon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$, und Äthylenmercaptan, $HS.CH_2.CH_2.SH$, liefert. Dieses Phenyldimercaptovinylketon reagiert nach den bisherigen Beobachtungen immer in dieser Form und nie, oder fast nie, in der der isomeren Benzoylperthioessigsäure,

$$C_6H_5.CO.CH_2.C\begin{matrix}=S\\SH\end{matrix}.$$

Vielleicht ist das Mercurisalz ein Salz dieser letzteren Säure. Wenn das bewegliche α-Wasserstoffatom des Benzoylessigesters, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R$, „wandert", so tritt es, wie man heutzutage annimmt, immer an das Sauerstoffatom des Acyls; hier bei den geschwefelten Analogen wandert es anscheinend gar nicht, sondern steht immer am Schwefel und nicht am Sauerstoff. Diese Tatsache ist bemerkenswert, da die zahlreichen von Houben in den letzten Jahren dargestellten Perthiosäuren bisher keine Neigung zur Umlagerung in Isomere mit der Atomgruppe $>C:C<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ haben erkennen lassen.

---

[1]) S. z. B. Buchner und Schulze, Ann. Chem. 377, 261 (1910).
[2]) Kelber, Ber. 43, 1252 (1910); Kelber und Schwarz, Ber. 44, 1693 (1911); 45, 137 (1912).

Über die Sulfoxyd- und Sulfongruppe;

von

O. Hinsberg.

Vor einigen Monaten veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift[1]) eine Abhandlung, welche sich u. a. mit der Außenwirkung ungesättigter Radikale auf in β-Stellung befindliche Wasserstoffatome beschäftigt. Z. B.:

$$\underset{\beta}{CO{-}CH_3} \qquad \underset{\beta}{NO_2{-}OH} \qquad \underset{\beta}{N{\equiv}C{-}CH_3} \qquad \underset{\beta}{CONH_2}.$$

Ich bezeichnete diese Wirkung in Anlehnung an frühere Forscher als eine ionenerzeugende, und die ungesättigten Radikalen wurde daher Ionogene 2. Ordnung genannt.

Innerhalb der großen Gruppe der durch diese Definition umschriebenen Erscheinungen nimmt die Wirkung der ionogenen Gruppen 2. Ordnung auf in β-Stellung befindliche an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome eine besondere Stellung ein.

Sie werden nicht nur durch das Ionogen 2. Ordnung ionisiert (acidifiziert), sondern auch reaktiviert, d. h. sie erlangen die Eigenschaft, mit gewissen Reagentien, namentlich Aldehyden, salpetriger Säure, Diazoverbindungen, Nitrosodimethylanilin[2]), Säureäthern usw. leicht in Reaktion zu treten.

Diese Eigenschaft beruht auf der Fähigkeit der sogenannten reaktiven Verbindungen, durch eine, unter dem Einfluß des Ionogens 2. Ordnung stattfindende, Wanderung eines H-Atoms (vom C zum O bzw. N) in Enol- oder Aciformen überzugehen, welche die eigentlichen Träger der Reaktivität sind.[3]) Daß der Sachverhalt so ist, wird für die CO-Gruppe durch die unlängst erschienenen Untersuchungen von Kurt H. Meyer noch besonders bestätigt.[4]) Also:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 169.

[2]) Ehrlich u. Sachs, Ber. 32, 2341 (1899); Sachs, Ber. 33, 961 (1900).

[3]) Vergl. die Untersuchungen auf diesem Gebiet von Hantzsch, Claisen, Thiele, W. Wislicenus, Knorr u. a.

[4]) Ann. Chem. 379, 37 (1911); 380, 212 (1911).

	reaktive Formen
$CH_2{=}CO$	$CH{=}C{<}^{OH}$
$CH_2{-}NO_2$	$CH{=}N{<}^{O}_{OH}$
$CH_2{-}C{=}NH$	$CH{=}C{-}NH_2$ [1]

Während nun die ungesättigten Atomgruppen

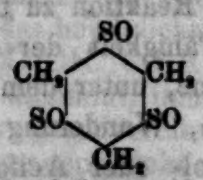
CO, NO_2, NO, $C{\equiv}N$, $C{=}N$, SO_2

unzweifelhaft Ionogene 2. Ordnung sind, muß es bei der Sulfoxydgruppe SO zweifelhaft erscheinen, ob sie ein solches ist: die schweflige Säure und die Sulfinsäuren, welche als Verbindungen der Sulfoxydgruppe aufgefaßt werden könnten, enthalten vielleicht die Sulfongruppe:

$$SO_2{<}^{H}_{OH} \qquad R{-}SO_2{<}^{H}\ ^{2)}$$

und die bisher bekannten Sulfoxyde $R.CH_2SO{-}R_1$ sind weder sauer noch reaktiv.

Ich habe die Frage — von der Beobachtung ausgehend, daß die Wirkung der Ionogene 2. Ordnung ganz außerordentlich verstärkt wird, wenn zwei oder drei derselben mit einem zentralen C-Atom in Bindung treten — durch das Studium von β-Disulfoxyden zu lösen gesucht. Dabei hat sich ergeben, daß die SO-Gruppe unzweifelhaft ein Ionogen 2. Ordnung ist, denn die bisher untersuchten Verbindungen dieser Art:



Trimethylentrisulfoxyd

und $C_6H_5SO{-}CH_2{-}SO{-}C_6H_5$

Diphenylsulfoxydmethan

---

[1]) Bemerkenswert ist, daß die oben genannten Reagentien Diazobenzolchlorid, Aldehyde usw. auch mit den aromatischen Verbindungen, welche die Gruppierungen $CH{=}C{-}^{OH}$ und $CH{=}C{-}^{NH_2}$ enthalten (Phenole, ar. Amine), leicht in Reaktion treten. Es zeigt sich darin der schon öfter hervorgehobene Zusammenhang von aromatischen mit aliphatisch ungesättigten Verbindungen.

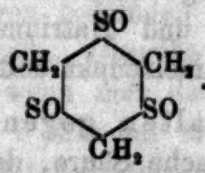
[2]) In den beiden Formeln erhält je ein H-Atom durch direkte Bindung mit dem Ionogen 1. Ordnung Schwefel saure Eigenschaften, wobei der O negativ kommutierend wirkt.

sind (schwache) Säuren; sie sind außerdem reaktiv in dem oben angeführten Sinne, da sie leicht mit Diazoverbindungen und Aldehyden in Verbindung treten.

Bevor ich zum speziellen Teil übergehe, möchte ich noch folgendes zu meiner oben zitierten Abhandlung berichtigen.

Auf S. 171 derselben befindet sich der Passus: „Vorländer, dessen Abhandlungen in den Jahren 1899—1902 erschienen sind, hat dann die von Henrich entwickelten Ideen weiter fortgeführt". Wie Hr. Prof. Vorländer mir mitteilt, ist diese Fassung unrichtig, denn seine Untersuchungen über die ungesättigten Radikale[1]) sind unabhängig von denjenigen Henrichs begonnen und fortgeführt worden.

Bezüglich der von mir auf S. 186 vorgeschlagenen Formeln für hydroschweflige Säure und Rongalitsäure mit vierwertigem Schwefel machte mich Hr. Prof. Bernthsen darauf aufmerksam, daß dieselben bereits im Jahre 1905 von Bazlen in seiner bekannten Abhandlung[2]) in Betracht gezogen worden sind.

Trimethylentrisulfoxyd, 

.

Das Trimethylentrisulfid läßt sich nach der von mir angegebenen Methode[3]) durch Oxydation mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Eisessig leicht in das zugehörige Sulfoxyd überführen.

25 g fein zerriebenes Sulfid werden mit 65 g Hydroperoxyd (30 prozent.), sowie 200—300 ccm Eisessig übergossen; die Mischung wird unter öfterem Umschwenken 8 Tage lang sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich das schwere sandige Pulver des Sulfids in einen voluminösen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Krystallbrei verwandelt. Man

[1]) Abh. d. naturforschenden Gesellschaft zu Halle 21, 235 (1899); Ann. Chem. 320, 66 (1901).

[2]) Bazlen, Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure, Ber. 38, 1063 (1905). Sollten die Formeln mit vierwertigem Schwefel allgemein angenommen werden, so dürfte es sich empfehlen, die Bezeichnung Sulfoxylsäure, die auf zweiwertigen Schwefel deutet, abzuändern.

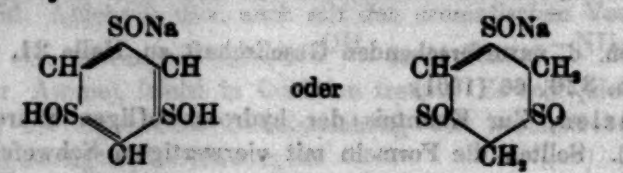
[3]) Ber. 41, 2836 (1908).

verdünnt mit Wasser, filtriert ab, wäscht sorgfältig mit Wasser aus und krystallisiert aus viel heißem Wasser um. Nach dem Erkalten scheidet sich das reine Sulfoxyd in Form farbloser Nädelchen ab. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes erweist sich als nahezu unlöslich in Wasser, er besteht wahrscheinlich aus einem Sulfoxydsulfon.

Trimethylentrisulfoxyd bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 235° und ist bei ungefähr 270° zu einer dunkeln Flüssigkeit geschmolzen. Beim raschen Erhitzen im Reagensrohr verpufft die Verbindung unter Ausstoßung von Dämpfen, die sich zu einem gelben Öl kondensieren, und Hinterlassung von wenig Kohle. Sie ist mäßig löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser; in Alkohol, Eisessig und Benzol ist sie nahezu unlöslich. Beim Kochen mit Sublimatlösung entsteht eine schwere farblose Fällung. Daß die Verbindung drei Sulfoxydgruppen enthält, wird durch ihre leichte Überführbarkeit in Trimethylentrisulfid bewiesen. Dieselbe erfolgt beim Erwärmen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Natriumbisulfitlösung. Das Trisulfid wurde durch Schmelzpunkt und Eigenschaften identifiziert.

Verhalten gegen Alkali. Trimethylentrisulfoxyd ist eine schwache Säure, denn es löst sich in überschüssiger kalter 10prozent. Natronlauge[1]), nicht aber in Sodalösung, auf. Ein festes Mono-Natriumsalz erhält man auf folgende Weise: 0,6 g fein zerriebenes Sulfoxyd werden in eine Auflösung von 0,3 g Natrium in absolutem Alkohol eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad hat sich das Natronsalz als schweres sandiges Pulver am Boden des Kölbchens abgeschieden. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mit abs. Alkohol nach und trocknet den Niederschlag auf einer Tonplatte im Exsiccator.

Die Analyse weist auf ein Mononatriumsalz von der Formel



hin.

[1]) Essigsäure fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

0,1160 g Natronsalz [1]) ergaben 0,0358 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_2H_3NaS_2O_2$:	Gef.:
Na	11,06	10,0 %

Daß die Gruppe CH=SONa vorhanden ist, wird im theoretischen Teil am Schluß der Abhandlung noch näher nachgewiesen werden. Merkwürdig ist die geringe Stabilität des Salzes. Während Trimethylentrisulfoxyd sich erst bei 235° zu zersetzen beginnt, verpufft das Natriumsalz, im Schmelzröhrchen erhitzt, zwischen 120° und 130°; beim Erwärmen im Platintiegel bereits unter 100° und beim Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzung erfolgt explosionsartig unter Ausstoßen eines gelben übelriechenden Dampfes und Hinterlassung von kohliger Materie.

Diese Verschiedenheit der Stabilität von Trimethylentrisulfoxyd und seinem Mononatriumsalz scheint auf dem Übergang der Gruppe CH_2—SO in die Gruppierung CH≡S.OH zu beruhen. [2])

In heißer Natronlauge löst sich das Sulfoxyd zunächst farblos auf, aber bereits nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann rotgelb. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei Zimmertemperatur, wenn man das Sulfoxyd mit überschüssiger Alkalilauge etwa 6 Stunden lang stehen läßt. Aus einer derartigen Lösung fällt Salzsäure einen gelb bis gelbbraun gefärbten amorphen Niederschlag aus. Leider konnte derselbe nicht in krystallisierter Form erhalten und dadurch der Analyse zugänglich gemacht werden. Die Eigenschaften der Verbindung, ihre Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ihre amorphe Beschaffenheit und ihr Gefärbtsein deuten darauf hin, daß ein hochmolekulares Kondensationsprodukt des Trimethylentrisulfoxyds vorliegt.

Erhitzt man die eben erwähnte rotgelbe alkalische Lösung längere Zeit zum Sieden, so treten sekundäre Zersetzungen auf, welche sich durch Auftreten eines mercaptanähnlichen

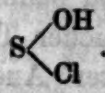
---

[1]) Mit verdünnter H_2SO_4 im Platintiegel übergossen, auf dem Wasserbad verdunstet und abgeraucht.

[2]) Man hat auch bei anderen explosiven Säuren, z. B. der Pikrinsäure, eine leichtere Zersetzlichkeit der Salze gegenüber der freien Säure beobachtet. Der Unterschied ist aber, soviel ich übersehen kann, lange nicht so groß wie im vorliegenden Fall.

Geruchs und dunklere Färbung der amorphen Fällung nach Zusatz von Salzsäure bemerkbar machen.

Verhalten gegen Säuren. Trimethylentrisulfoxyd löst sich leicht in kalter starker Salzsäure auf; das dabei entstehende Chlorhydrat hält die Säure aber nur sehr locker gebunden, denn auf Zusatz von Alkohol zu der salzsauren Lösung fällt das unveränderte Trisulfoxyd aus. Wahrscheinlich beruht die Salzbildung auf dem Übergang einer oder mehrerer Sulfoxydgruppen in die Gruppierung



Läßt man die Auflösung des Sulfoxyds in konzentrierter Salzsäure 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht jenes fast vollständig in ein farbloses Öl über, das sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt. Dasselbe ist noch nicht näher untersucht.

Kocht man eine frisch hergestellte Lösung des Sulfoxyds in konzentrierter Salzsäure kurze Zeit, so scheidet sich ein hochmolekulares Kondensationsprodukt in Form eines in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen farblosen Harzes ab. Andere Mineralsäuren, z. B. starke Phosphorsäure und Schwefelsäure, wirken ähnlich.

Die Einwirkung von

Benzaldehyd auf Trimethylentrisulfoxyd

erfolgt außerordentlich leicht, wenn man wie folgt verfährt:

0,6 g Sulfoxyd werden mit 20—30 ccm 5prozent. Natronlauge unter Zufügung von Eis im Mörser zu einem dünnen Brei verrieben. Man fügt 1 g Benzaldehyd, sowie einige ccm Alkohol hinzu und fährt mit dem Verreiben und Umrühren fort, bis eine nahezu klare Lösung entstanden ist. Nun verdünnt man mit Wasser, filtriert, falls die Flüssigkeit nicht ganz klar sein sollte, und fällt aus dem alkalischen Filtrat das Reaktionsprodukt mit Essigsäure aus. Es stellt nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf einer Tonplatte im Exsiccator ein weißes amorphes Pulver dar, welches sich infolge seiner Zersetzlichkeit nicht umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt zwischen 155° und 165° unter Aufschäumen.

Kocht man die Verbindung mit Natronlauge, so tritt Zerlegung in die Komponenten Benzaldehyd und Trimethylentrisulfoxyd ein, wie sich durch den Geruch und die alsbald auftretende gelbrote Färbung der alkalischen Flüssigkeit nachweisen läßt.

Benzolazoverbindung. 0,6 g Trisulfoxyd werden mit überschüssiger verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Eis im Mörser zum dünnen Brei verrieben; dann fügt man unter Umrühren eine Diazobenzolchloridlösung aus 0,9 g Anilin (3 Mol.-Gew.) hinzu. Gegen Ende des Zugießens macht sich ziemlich starke Gasentwicklung bemerkbar.

Der in braunen Flocken abgeschiedene Farbstoff wird nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet. Man erhält ihn so als braunes Pulver, welches sich in Alkohol und Eisessig mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst.

Er konnte bisher nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden, deshalb wurde nur durch eine qualitative Probe festgestellt, daß er reichliche Mengen von Schwefel enthält.

Die Ausbeute an Farbstoff beträgt ungefähr 1 g, woraus zu schließen ist, daß nur 1 Mol. oder höchstens 2 Mol.-Gew. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol.-Gew. Sulfoxyd zur Einwirkung gekommen sind.

β-Naphthalinazoverbindung. Ersetzt man in der eben gegebenen Vorschrift die Diazobenzolchloridlösung durch eine salzsaure, aus 0,5 g (ca. 1 Mol.-Gew.) β-Naphthylamin gewonnene Auflösung von β-Diazonaphthalinchlorid, so erhält man als Reaktionsprodukt ein tiefbraun gefärbtes Pulver. Behufs Reinigung wird seine Auflösung in wenig Chloroform mit Alkohol fraktioniert gefällt. Die mittlere Fraktion, eine tiefbraune, undeutlich krystallinische Masse, ergab bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, welche für ein Gemisch von Mono- und Disazoverbindung stimmen.[1])

Bringt man Trimethylentrisulfoxyd mit diazotierter β-Naphthylaminsulfonsäure-(2,7) bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zusammen, so entsteht eine tief rotbraun

[1]) Der Schwefelgehalt wurde qualitativ nachgewiesen.

gefärbte Lösung, welche die Sulfonsäure der eben beschriebenen Naphthalinazoverbindung als Natriumsalz enthält.

Analyse des Trimethylentrisulfoxyd (bei 110° getrocknet).

0,2059 g gaben 0,1461 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.

	Ber. für $C_3H_6S_3O_3$:	Gef.:
C	19,35	19,35 %
H	3,23	3,77 „ .

Diphenylsulfoxydmethan, $C_6H_5SO—CH_2—SO—C_6H_5$.

Auch bei Herstellung dieser Verbindung hat sich die Hydroperoxydmethode bewährt. Eine Auflösung von 10 g des Formaldehydphenylmercaptals, $CH_2=(SC_6H_5)_2$, in 100 ccm Eisessig wird in einer Kältemischung unter 0° abgekühlt und dann mit 10 g einer 30prozent. Hydroperoxydlösung versetzt. Man fügt noch so viel Eisessig hinzu, daß das dabei ausgefällte Öl wieder nahezu in Lösung geht, und läßt dann 20 Stunden lang im Eis-Kochsalzgemisch stehen. Hierauf gießt man in viel Wasser, neutralisiert etwa $^2/_3$ der vorhandenen Essigsäure mit Natronlauge und schüttelt mit Chloroform aus.

Der Chloroformauszug hinterläßt ein gelbes Öl, welches nach längerem Verweilen über konz. H_2SO_4 und Natronkalk zum Teil krystallinisch erstarrt. Man übergießt dieses Produkt mit abgekühltem Alkohol, sammelt die abgeschiedenen Krystalle auf dem Filter und krystallisiert das rohe Disulfoxyd einigemal aus Alkohol um.[1])

Reines Diphenylsulfoxydmethan krystallisiert aus Alkohol in langgestreckten Prismen; es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol. Beim schwachen Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entsteht zunächst eine gelbbraune, dann eine schmutzig braungrüne Lösung, die auf Zusatz von wenig Wasser rotbraun wird.

Von konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung unter Jodabscheidung und wahrscheinlich unter Rückbildung des Disulfids $CH_2(SC_6H_5)_2$ reduziert. Sie schmilzt im Schmelzröhrchen bei 194° und zersetzt sich einige Grad höher unter Gasentwicklung. Nimmt man diese Zersetzung im

[1]) Das zur Verwendung gekommene Disulfid war wenig rein und ergab daher nur unbefriedigende Ausbeute.

Reagensrohr vor, indem man vorsichtig über freier Flamme bis zum Verpuffen des Disulfoxyds erwärmt, so erhält man als Reaktionsprodukt ein gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl, welches sich als Phenyldisulfid erweist, ferner eine in Wasser lösliche Verbindung von stark sauren Eigenschaften, deren wäßrige Auflösung nach dem Neutralisieren mit Alkali Sublimatlösung reduziert. Es liegt ohne Zweifel Ameisensäure vor.

Die Zersetzung ist demnach im wesentlichen nach der Gleichung

$$CH_2(SOC_6H_5)_2 = (C_6H_5S)_2 + CH_2O_2\ [CO + H_2O]$$

vor sich gegangen, wobei sich wohl ein Teil der Ameisensäure weiter in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt hat.

Verhalten gegen Säuren. Kocht man das Disulfoxyd drei Stunden lang mit Eisessig und gießt dann in Wasser, so erhält man einen farblosen Niederschlag, der aus reinem Phenyldisulfid besteht. Die Umsetzung ist also ähnlich wie die eben geschilderte, durch Wärme bewirkte, vor sich gegangen.[1])

Das Disulfoxyd löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure leicht auf und wird aus einer solchen Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Wahrscheinlich enthält die salzsaure Lösung ein leicht hydrolysierbares basisches Salz etwa von der Formel

$$C_6H_5-S(OH)Cl-CH_2-S(OH)Cl-C_6H_5$$

Beim kurzen Erwärmen des Disulfoxyds mit starker Salzsäure scheidet sich ein farbloses Öl ab; die Reaktion ist noch nicht näher untersucht.

Verhalten gegen Alkali. Das Disulfoxyd löst sich in heißer 10prozent. Natronlauge nicht wesentlich leichter auf, wie in heißem Wasser, dagegen wird es von alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Es

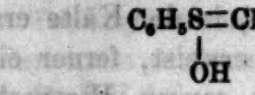
---

[1]) Pummerer (Ber. 43, 1401 [1910]) hat nachgewiesen, daß beim Kochen von Phenylsulfoxyessigester mit Essigsäureanhydrid ein Acetat

$$C_6H_5S-CH(O.COCH_3)-COOC_2H_5$$

entsteht. Eine analoge Verbindung wird wahrscheinlich in vorliegendem Fall als Zwischenprodukt entstehen.

ist also eine schwache Säure, deren Salze sich sehr wahrscheinlich von der Aci-Form

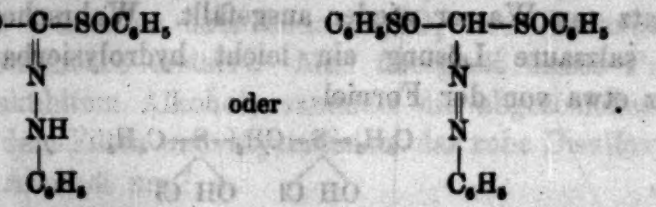


ableiten.

Das Sulfoxyd ist übrigens gegen Alkali recht beständig, denn es wird beim mehrstündigen Kochen mit 10prozent. Natronlauge kaum verändert.

Benzolazoverbindung. 0,1 g Diphenylsulfoxydmethan werden in 120 ccm Wasser unter Zusatz von überschüssiger verdünnter Natronlauge heiß gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird sodann mit Diazobenzolchloridlösung ($1^1/_2$ bis 2 Mol. Gew.) versetzt, wobei die Flüssigkeit bis zum Schluß alkalisch bleiben muß. Die so entstandene rotbraune opalisierende Flüssigkeit überläßt man 10 Minuten lang unter Eiskühlung sich selbst und übersättigt sie dann mit Essigsäure. Hierbei fällt der Azofarbstoff in braunen Flocken aus.

Er bildet nach dem Trocknen ein ziegelrotes Pulver, welches sich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe löst. Seine Formel ist wahrscheinlich



Analyse des Disulfoxyds.

0,131 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,2816 g CO_2 und 0,0558 g H_2O

	Ber. für $C_{13}H_{12}S_2O_2$:	Gef.:
C	59,09	58,61 %
H	4,55	4,73 „

Phenylsulfoxydphenylsulfonmethan, $C_6H_5SO_2CH_2SOC_6H_5$.

Wird die Oxydation des Disulfids, $CH_2(SC_6H_5)_2$, durch Wasserstoffsuperoxyd ohne Kühlung vorgenommen, so entsteht im wesentlichen eine Verbindung, welche ein Atom O mehr enthält als das eben beschriebene Disulfoxyd und als das ihm entsprechende Sulfoxydsulfon angesprochen werden muß.

Zu seiner Darstellung werden 20 g Mercaptal mit 20 g

30prozent. Hydroperoxyd und so viel Eisessig übergossen, daß nahezu alles in Lösung geht. Läßt man bei Zimmertemperatur stehen, so erfolgt alsbald unter Aufsieden der Flüssigkeit eine heftige Reaktion, nach deren Ablauf man noch einige Stunden lang stehen läßt. Hierauf gießt man in viel Wasser, schüttelt wiederholt mit Chloroform aus und kocht das von diesem aufgenommene Öl fünfmal mit größeren Mengen (200—300 ccm) stark verdünnter Natronlauge aus. Die vereinigten alkalischen Lösungen geben nach dem Übersättigen mit Salzsäure einen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen mit kaltem Alkohol zur Entfernung eines anhaftenden Öls ausgewaschen wird. Der in kaltem Alkohol unlösliche Teil läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig in reiner Form erhalten.

Man bekommt das Sulfoxydsulfon so in farblosen dünnen Prismen, welche bei 163° unter Gasentwicklung schmelzen. Schwer löslich in Chloroform und Alkohol, leicht löslich in Eisessig und kaum löslich in Wasser. Bei schwachem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entsteht eine braunrote bis rote Färbung.

Die Verbindung oxydiert Jodwasserstoff in Eisessiglösung bei schwachem Erwärmen, ein Beweis für das Vorhandensein der Sulfoxydgruppe. Sie löst sich in schwach erwärmter wäßriger Natronlauge leicht auf, ist also stärker sauer wie das entsprechende Disulfoxyd, das nur in alkoholischer Lauge löslich ist.

Dagegen sind die basischen Eigenschaften, welche beim Disulfoxyd deutlich ausgeprägt sind, beim Sulfoxydsulfon kaum noch vorhanden, denn es ist in konz. Salzsäure nicht mehr löslich.

Auch die Reaktivität scheint abgenommen zu haben, denn nach einem vorläufigen Versuch reagiert das Sulfoxydsulfon in alkalischer Lösung nicht mit Diazobenzolchlorid.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1741 g gaben 0,3537 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}S_2O_3$:	Gef.:
C	55,70	55,41 %
H	4,28	4,21 „ .

Die Sulfoxydgruppe.

Aus dem hier Angeführten geht zur Genüge hervor, daß die Sulfoxydgruppe sich ähnlich wie die Carbonylgruppe verhält, d. h. sie erteilt in β-Stellung zu ihr befindlichen Wasserstoffatomen saure Eigenschaften und reaktiviert diese H-Atome außerdem, sofern sie an Kohlenstoff gebunden sind, indem sie dieselben gegen Reagentien wie Diazobenzolchlorid, Aldehyde usw. empfindlich macht.

S=O ist nach der von mir vorgeschlagenen Nomenklatur ein Ionogen zweiter Ordnung.

Die Reaktivität der Carbonylverbindungen macht sich besonders bei den β-Dicarbonylverbindungen bemerkbar. Sie hängt bekanntlich eng zusammen mit der Fähigkeit dieser Art von Verbindungen — namentlich unter dem Einflusse von Alkali —, in Enolformen überzugehen:

$$CO{-}CH_2{-}CO{-} \longrightarrow \overset{OH}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CO{-}.$$

Diese Enolformen sind — es geht dies noch besonders aus den neuen Untersuchungen von Kurt H. Meyer[1]) hervor — die eigentlichen Träger der reaktiven Eigenschaften. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Verhältnisse bei den β-Disulfoxyden ganz analog sind, daß also die beiden hier beschriebenen Vertreter dieser Körperklasse unter dem Einflusse von Alkali in die reaktiven Aciformen übergehen:

$$(CH_3SO)_2 \xrightarrow{KOH} (CH_3SO)_2.CH{=}\overset{OK}{\underset{|}{S}},$$

$$C_6H_5SO{-}CH_2SOC_6H_5 \xrightarrow{KOH} C_6H_5{-}\overset{OK}{\underset{|}{S}}{=}CH{-}SO{-}C_6H_5.$$

Das ungesättigte Radikal S=C wirkt in diesen Aciformen als negatives Ionogen zweiter Ordnung auf das in β-Stellung am Sauerstoff befindliche H-Atom ein.

Die S=O-Gruppe fügt sich demnach neben der C=O-Gruppe in die Reihe ein, welche die meisten der bisher bekannten Ionogene zweiter Ordnung umfaßt:

C=O, NO_2, NO, C≡N, C=N, SO.[2])

---

[1]) Ann. Chem. 379, 37; 380, 212 (1911).

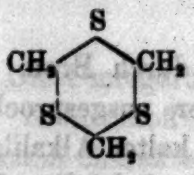
[2]) Die Vinylengruppe —CH : CH— hat etwas abweichende chemische Außenwirkungen und wird deshalb hier nicht mit aufgeführt. Vgl. meine

Bei den Gliedern dieser Reihe ist die ionogene (acidifizierende) Wirkung mit der reaktivierenden Wirkung auf in β-Stellung befindliche, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome eng verknüpft.

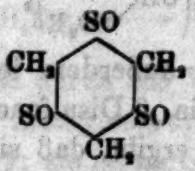
Beide Wirkungsarten sind, soweit sich übersehen läßt, innerhalb gewisser Grenzen einander proportional.[1])

Die Sulfongruppe SO_2.

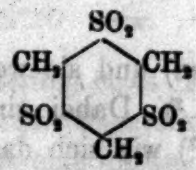
Vergleicht man die beifolgenden Verbindungen bezüglich ihres chemischen Verhaltens, so ergibt sich folgendes:



I.



II.



III.

Trimethylentrisulfid (I) besitzt neutrale Methylenwasserstoffatome, da der Schwefel als Ionogen erster Ordnung nicht auf in β-Stellung zu ihm befindliche H-Atome einwirkt.

Trimethylentrisulfoxyd (II) ist eine schwache Säure (Löslichkeit in wäßriger Natronlauge; Bildung eines Natriumsalzes mit Natriumalkoholat). Die Methylenwasserstoffatome sind demnach schwach sauer; sie sind außerdem, wie sich aus dem experimentellen Teil ergibt, stark reaktiv.

Trimethylentrisulfon (III) ist eine stärkere Säure als das eben erwähnte Sulfoxyd (Löslichkeit in wäßriger Soda. Die Alkalisalze von der Form $MeC_3H_6S_3O_8$ lassen sich aus Wasser umkrystallisieren).[2])

Die Methylenwasserstoffatome sind kaum reaktiv (keine Reaktion mit Diazobenzolchlorid und mit Benzaldehyd; nur die leichte Substituierbarkeit der H-Atome durch Brom deutet auf eine im Vergleich mit dem Trimethylentrisulfid erhöhte Reaktionsfähigkeit hin).

Abhandlung dies. Journ. 84, 189 (1911). — Dagegen gehört, nach dem eben Angeführten, die Gruppe C=S< noch hierher.

[1]) Dies ergibt sich z. B. aus dem Vergleich zwischen Essigester und Thiodiglykolsäureester. Vgl. dies. Journ. 84, 184 (1911).

[2]) Baumann und Camps, Ber. 25, 234 (1892).

Ähnliche Eigenschaften wie das Trimethylentrisulfon zeigen nach Kötz[1]) alle β-Disulfone von der Form

$$R{-}SO_2{-}CH_2{-}SO_2{-}R.$$

Die Methylenwasserstoffatome der Verbindungen dieser Klasse sind sehr wenig reaktiv, denn sie werden weder durch Diazobenzolchlorid, noch durch salpetrige Säure noch durch Aldehyde (mit Ausnahme von CH_2O) angegriffen. Sie sind aber nicht völlig reaktionsträge, denn sie reagieren mit Formaldehyd (wobei Verbindungen von der Form

$$CH_2\left(CH\begin{matrix}SO_2R\\SO_2R\end{matrix}\right)_2,$$

entstehen) und sie werden außerdem leicht durch Brom substituiert.[2]) Dabei sind die β-Disulfone aber ausgesprochene Säuren,[3]) wie sich daraus ergibt, daß sie in kalter Alkalilauge zum Teil auch in wäßriger Soda leicht löslich sind. Ihre Leitfähigkeit ist noch gering, dagegen hat das Trisulfon von der Formel

$$CH\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\(SO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$$

die Leitfähigkeit einer starken Säure.[4])

Die Sulfongruppe SO_2 zeigt sich demnach, wie bei der Schwefelsäure, den organischen Sulfonsäuren, dem Benzolsulfamid und den Benzolsulfamiden der primären Basen, so auch bei den β-Disulfonen als kräftiges Ionogen zweiter Ordnung. Sie fällt aber insofern aus der oben angeführten Reihe der Ionogene zweiter Ordnung heraus, als ihr reaktivierender Einfluß auf Wasserstoffatome benachbarter Methylengruppen nur äußerst gering und durchaus nicht der stark acidifierenden Wirkung entsprechend ist.

Im folgenden sei eine Erklärung für diese Eigenart der Sulfongruppe versucht.

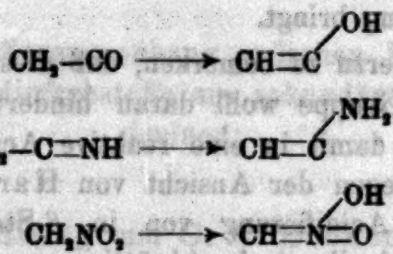
---

[1]) Kötz, Ber. 33, 1126 (1900). [2]) Kötz, a. a. O.

[3]) Nach den hier mitgeteilten Erfahrungen sind sie stärker sauer als die ihnen entsprechenden Disulfoxyde. Vgl. z. B. das in wäßrigem Alkali unlösliche Disulfoxyd, $C_6H_5SOCH_2SOC_6H_5$, mit dem in Kalilauge leicht löslichen Disulfon, $C_6H_5SO_2CH_2.SO_2C_6H_5$ (Fromm, Ann. Chem. 253, 162).

[4]) Kötz, Ber. 33, 1127 (1900).

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, ist die reaktivierende Wirkung der Ionogene zweiter Ordnung eng mit der Fähigkeit der betr. Verbindungen, in Enol- resp. Aciformen überzugehen, verknüpft, diese sind die eigentlich reaktionsfähigen Formen:

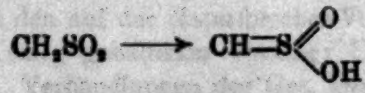


Die Umlagerung ist durch die Wanderung eines H-Atoms vom Kohlenstoff der Methylengruppe zum Sauerstoff oder Stickstoff charakterisiert; sie ist im Grunde eine intramolekular verlaufende Oxydation der Methylengruppe bei gleichzeitiger Hydrierung des Sauerstoffs (oder Stickstoffs).

Diese intramolekulare Reduktion von O- resp. N-Atomen verläuft viel leichter als ihre Hydrierung durch von außen kommenden naszierenden Wasserstoff, wie er etwa durch Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam und Essigsäure erzeugt wird.

Ein Zusammenhang zwischen beiden Prozessen wird aber sehr wahrscheinlich dennoch vorhanden sein, insofern die durch naszierenden Wasserstoff schwer angreifbaren Ionogene zweiter Ordnung auch intramolekular schwer veränderlich, d. h. nur schwierig in die Aciform überführbar sein werden.

Ein derartiges, von den gewöhnlichen Hydrierungsmitteln kaum angreifbares Ionogen zweiter Ordnung ist nun die Sulfongruppe[1]) (in den Sulfonen). Man wird daher schließen dürfen, daß die Aciform



sich nur schwierig und unter ganz besonderen Bedingungen bildet und damit wäre dann erklärt, daß die reaktivierende

[1]) Vgl. Meyer Jacobson I 1, 828 (2. Aufl.): Durch naszierenden Wasserstoff werden die Dialkylsulfone nicht verändert.

Wirkung der Gruppe, die ja an die Herstellbarkeit jener Aciform geknüpft ist, nur gering ist.

Der hier gegebene Erklärungsversuch erinnert an die von W. Harzer[1]), welcher die nur schwach reaktionserleichternde Wirkung der Sulfongruppe mit ihrem geringen Energieinhalt in Zusammenhang bringt.

Es wäre hierzu zu bemerken, daß dieser geringe Energieinhalt die SO_2-Gruppe wohl daran hindert, Wasserstoff aufzunehmen, und damit in eine reaktive Aciform überzugehen, daß aber (entgegen der Ansicht von Harzer) die ionogene Wirkung, die Acidifierung von in β-Stellung befindlichen H-Atomen, durch die starke Absättigung zwischen dem Sauerstoff und Schwefel der Sulfongruppe nicht beeinflußt wird. Denn wie gesagt, die SO_2-Gruppe ist ein starkes Ionogen zweiter Ordnung, welchem die — bei den meisten Ionogenen zweiter Ordnung vorhandene — Eigenschaft nahezu abgeht, die H-Atome benachbarter Methylengruppen zu reaktivieren. Es sei noch bemerkt, daß aus den hier geäußerten Anschauungen gefolgert werden muß, daß die Salze der β-Disulfone echte Kohlenstoffsalze, $RSO_2CHMe—SO_2R$, sind.

---

[1]) Über die Reaktivität des Sulfuryls, ein Beitrag zur Kenntnis der sog. negativen Radikale. Hildesheim 1904.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCIX. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären aromatischen Aminen;

von

W. König und G. A. Becker.[1])

Für die Klärung der gegenwärtig das besondere Interesse der Chemiker erregenden, allgemeinen Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution haben in der letzten Zeit vor allem die Triphenylmethanfarbstoffe reiches Material geliefert. Es schien deshalb lohnend, die im Jahre 1903 gleichzeitig von Th. Zincke[2]) und dem einen[3]) von uns entdeckte Klasse der sogenannten Pyridinfarbstoffe, die mancherlei Analogien mit den Triphenylmethanderivaten aufweist, für derartige Untersuchungen heranzuziehen. Diese Farbstoffe, die nach zahlreichen Methoden[4]) durch Aufspaltung des Pyridins bei Gegenwart primärer oder sekundärer Amine leicht erhältlich sind, besitzen nach den bisherigen Publikationen als wahrscheinlichste Strukturformel die folgende (I), deren Chromophor sich als ein System von drei konjugierten Doppelbindungen kennzeichnet, bestehend aus den fünf Methingruppen des Pyridinkohlenstoffgerüstes und einer endständigen, doppelt gebundenen Aminogruppe:

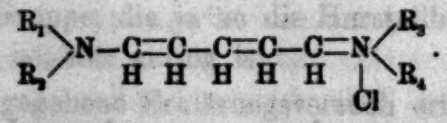
---

[1]) Vgl. die den gleichen Titel tragende Dissertation von G. A. Becker, Dresden, 1910; ferner den auf der Naturforscher-Versammlung zu Karlsruhe 1911 von W. König gehaltenen Vortrag: Über eine eigenartige auxochrome Wirkung. Verhandlungen der Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte. 83, II, S. 221.

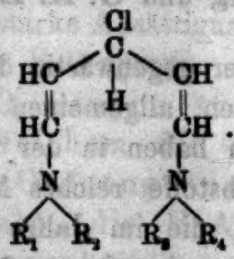
[2]) Ann. Chem. 330, 361; 333, 296; 338, 107; 339, 193; Ber. 38, 3824.

[3]) Dies. Journ. [2] 69, 105; 70, 19.

[4]) Dies. Journ. [2] 83, 97, 325. D. R. P. 155782, 218616, 218904, 222130. V. St. Pat. 913513, 913514.

I. 

Diese Formel läßt deutlich die Analogie mit der „chinoiden" Formel der Triphenylmethanfarbstoffe hervortreten. Da nun für letztere noch ein anderer, gewissermaßen symmetrischer Aufbau, die sogenannte „Carboniumstruktur", in Betracht kommt, so ist bereits vor mehreren Jahren[1]) von dem einen von uns auch für die Pyridinfarbstoffe die Möglichkeit einer analogen Konstitution in Erwägung gezogen worden, die ihren extremsten Ausdruck in folgendem Schema (II) findet:

II. 

Hiernach wäre das oben erwähnte System konjugierter Doppelbindungen gewissermaßen in zwei gleichartige kleinere Einzelsysteme zerlegt, von denen jedes einen bestimmten Einfluß auf das zentrale Kohlenstoffatom (das ursprüngliche γ-C-Atom des Pyridins) äußert und es dadurch in einen besonderen Zustand, eben den Carboniumzustand, versetzt. Bei Annahme einer derartigen Konstitution dürfte nun die Funktion der beiden endständigen Arylalkylaminogruppen höchstens quantitativ (wenn R_1 und R_2 nicht identisch sind mit R_3 bzw. R_4), nicht aber qualitativ verschieden sein, wie es ja gemäß Formel I der Fall sein müßte. Beide Gruppen würden hiernach in gleichartiger Weise auxochrome Wirkungen entfalten.

Um über diesen wichtigen Punkt Aufklärung zu gewinnen, sind von dem einen von uns mit einer Anzahl Mitarbeiter umfassende Untersuchungen begonnen worden. In der vorliegenden Publikation sollen nun die Ergebnisse mitgeteilt werden, welche in der Untergruppe der aus sekundären aromatischen Aminen erhaltenen Pyridinfarbstoffe, und zwar speziell derjenigen, bei welchen die beiden Amin-

[1]) W. König, Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe. Habilitationsschrift 1907, S. 35 ff.

reste gleich sind, gewonnen wurden. Orientierende Versuche hatten nämlich gezeigt, daß gerade in dieser Gruppe — vielmehr wie bei den aus primären Aminen darstellbaren Farbstoffen — verhältnismäßig kleine Änderungen in der Konstitution der verwendeten Amine vielfach sehr auffällige Farbverschiebungen bedingen. Auch haben diese Farbstoffe sonst noch günstige Eigenschaften vor den anderen voraus, so im allgemeinen größere Löslichkeit in heißem Wasser, ferner geringere Zersetzlichkeit und bessere färberische Eigenschaften.

Die Darstellung dieser Farbstoffe, von denen im experimentellen Teil eine große Zahl neuer Vertreter beschrieben werden, erfolgte meist nach dem Königschen, in einigen Fällen nach dem Zinckeschen Verfahren. Als Amine gelangten sowohl solche mit offenen Seitenketten (vom Typus des Monomethylanilins), wie solche mit cyklisch gebundenen Seitenketten (vom Typus des Tetrahydrochinolins, Dihydroindols usw.) zur Verwendung.

Die Nüancen der so gewonnenen Farbstoffe wurden in zweierlei Weise festgelegt, nämlich

1. durch Bestimmung der Absorptionskurven in alkoholischer Lösung für den sichtbaren Teil des Spektrums,

2. durch Untersuchung der Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle mittels des Kallabschen Farbenanalysators.

I. Untersuchung der Absorptionsspektren.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren diente ein nach den Angaben von J. Formánek von A. Krüss in Hamburg gebaute Spektralapparat, welcher mit einem, für diese Zwecke notwendigem Prisma mittlerer Dispersion ausgestattet ist. In der Arbeitsweise wurde von Formáneks Methode abgewichen, und zwar wurde vor allem bei wechselnden, aber genau bestimmten Schichtdicken und Konzentrationen gearbeitet. Zu diesem Zweck wurde das bekannte, von Baly und Desch[1]) angegebene Absorptionsgefäß benutzt. Nach dem Vorgange der genannten Forscher[1]) und von Lord

[1]) Trans. Chem. Soc. 85, 1029; vgl. Baly-Wachsmuth, Spektroskopie S. 323.

Rayleigh[1]) wurden bei der graphischen Darstellung der Beobachtungsergebnisse nicht die Schichtdicken oder die Konzentrationen, sondern die Logarithmen der Schichtdicken als Ordinaten aufgetragen. Es entsteht so die natürliche Form der Kurven. Sie hält sich zwischen der Form der durch Auftragen der Schichtdicken und der Form der durch Auftragen der Konzentrationen entstandenen.[2]) Als Abszissen dienten bei der Konstruktion der Absorptionskurven direkt die abgelesenen Skalenteile.

Da der benutzte Apparat nur Ablesung in der ganz willkürlichen Formánek-Skala — sie bezeichnet die D-Linie mit 10,00 und zählt gleichmäßig nach beiden Seiten — gestattete, wurden die Ablesungen auf Wellenlängen in Ångström-Einheiten bzw. Schwingungszahlen umgerechnet. In der unten stehenden Tabelle findet sich eine Auswahl von Beobachtungen der Absorptionsspektra, welche bei Konzentrationen von $n/_{1000}$ bis $n/_{100000}$ gemacht und auf letztere umgerechnet wurde. In allen Fällen diente als Lösungsmittel reiner Äthylalkohol, und als Lichtquelle ein Auersches Glühlicht mit mattiertem Zylinder.

Über die zeichnerische Darstellung der Kurven sei hier gesagt, daß eine gestrichelte Linie — eingeklammerte Zahl in der Tabelle — andeuten soll, daß der Übergang von Schatten zu Licht allmählich ist und deshalb die subjektive Beobachtung die Möglichkeit eines relativ großen Fehlers einschließt. In vorliegender Arbeit sind nur einige besonders charakteristische Kurven wiedergegeben. Eine Kontrolle der Folgerungen wird durch die in der folgenden Tabelle gegebene Auswahl der beobachteten Werte ermöglicht.

II. Festlegung des Tones der Ausfärbung mittels der Kallabschen Methode.

Der zur zahlenmäßigen Kennzeichnung des Tones der Ausfärbungen dienende Kallabsche Farbenanalysator ermöglicht es, mit Leichtigkeit jeden Farbenton gewissermaßen in die drei Grundfarben zu zerlegen und dabei seine Stärke fest-

[1]) Nature 27, 559.

[2]) Näheres siehe auch Baly-Wachsmuth, S. 342 und Fig. 149.

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei n/100000	1. Methylanilin	2. Methyl-o-toluidin	3. Methyl-m-toluidin	4. Methyl-p-toluidin	5. Methyl-m-xylidin	6. Methyl-o-anisidin	7. Methyl-p-anisidin	8. Methyl-p-phenetidin	9. Äthylanilin	10. Äthyl-p-toluidin	11. Äthyl-α-naphthylamin		
10000	5328	4952	5363	5429	5141	5035	5426	5560	5293	5372	7048	—	—
5000	5276	4856	5310	5372	5073	4972	5348	5481	5237	5335	6924	—	—
2000	5216	4749	5239	5297	4989	4902	5238	5388	5190	5253	6791	5723	5190
1000	5183	4692	5200	5242	4925	4857	5175	5277	5123	5190	6692	6052	5046
500	5161	4637	5153	5190	4857	4782	5089	5768	5059	5113	6593	6196	4835
200	5058	4558	5073	5084	4749	4683	4980	5042	4980	5012	6475	6338	4537
100	4952	4494	5005	5023	4630	4592	4857	4931	4893	4915	—	—	—
50	4829	4432	4900	4958	4508	4513	—	(4512)	4745	4775	—	—	—
20	4642	(4300)	—	4850	—	—	—	—	4643	4545	—	—	—
10	4558	—	—	—	—	—	—	—	4573	—	—	—	—
Kallabwerte	10 G 3½ R	9 G SpurB	10 G 4 R	10 G 4½ R	10 G	10 G ½ R	10 G 5 R	10 G 5¾ R	10 G 2 R	10 G 3¼ R	9 G 4 B 1 R		

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei n/100000	12. Äthyl-β-naphthylamin	13. Propylanilin	14. Isopropylanilin	15. Isobutylanilin	16. Isoamylanilin	17. Allylanilin		18. Allyl-p-anisidin	19. Dihydroindol			
10000	5518	5555	5174	5770	5300	5614	—	5696	5862	—	—	—
5000	5447	5511	5095	5403	5210	5540	—	5629	5820	—	—	—
2000	5336	5412	5001	5162	5098	5440	—	5532	5751	—	—	—
1000	5261	5372	4929	5079	5028	5389	—	5456	5700	—	—	—
500	5190	5322	4841	5023	4971	5335	—	5393	5646	—	—	—
200	5070	5230	4729	4935	4893	5260	—	5239	5365	—	4502	4380
100	4958	5002	4609	4849	4801	5200	4352	5074	5500	—	4720	4272
50	4803	4911	4381	4683	4722	5159	4518	4800	5442	5148	5035	4829 —
20	—	4829	—	—	—	5095	4783	—	5372	5190	5020	4920 —
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5277	—	— —
Kallabwerte	10 G 5½ R	8 R 4¼ R	10 G ½ R	10 G 8 R ⅒ Gr.	10 G 1 R	10 G 4¾ R		10 G 5⅘ R	12 R ⅕ B			

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	20. Dihydro-α-methylindol	21. Dihydro-α-p-dimethylindol	22. Dihydro-α-m-dimethylindol
10000	— — — — —	— — — —	5901 — — —
5000	5842 — — — —	6252 — — —	5842 — — —
2000	5771 — — — —	6118 — — —	5765 — — —
1000	5712 — — — —	6001 — — 4171	5711 — — —
500	5658 — — — —	5800 — — 4245	5661 — — —
200	5584 — — 4360 (4130)	5691 — — 4449	5590 — — 4475
100	5541 — — 4371 (4020)	5619 — — 4568	5514 — — 4671
50	5486 — — 4580 —	5541 — — 4786	5433 (5110) (5019) 4770
20	5434 — — 4826 —	5432 5216 5131 4900	5393 (5179) (4972) 4858
10	5403 5245 5128 4966 —	5391 5283 5066 4958	— 5295 — —
5	5375 5315 — — —	— — — —	— — — —
Kallabwerte	8 R Spur B	10 R $^1/_{10}$ B	8 R Spur B

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	23. Dihydro-β-methylindol	24. Dihydro-α-β-dimethylindol	25. Dihydro-α-methyl-β-äthylindol
10000	— — — — —	— — — —	— — — —
5000	5856 — — — —	5870 — — —	— — — —
2000	5786 — — — —	5761 — — —	5760 — — —
1000	5740 — — — —	5713 — — —	5700 — — —
500	5700 — — — —	5658 — — —	5643 — — —
200	5641 — — 4432 4115	5598 — — —	5585 — — 4420
100	5583 — — 4563 —	5540 — — 4495	5523 — — 4580
50	5486 — — 4772 —	5480 — — 4671	5455 — — 4760
20	5433 5170 5005 4865 —	5392 (5063) (4980) 4795	5397 5110 5018 4842
10	5380 5230 5000 4928 —	5330 (5110) (4950) 4842	5352 5160 4988 4912
5	5351 5241 — — —	(5260) (5175) — —	5323 5175 — —
Kallabwerte	5 R Spur B	10 R	1 G 10 R

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	26. Hexahydrocarbazol	27. Dihydro-α-methyl-β-naphtindol	28. Tetrahydrochinolin	29. Tetrahydro-p-methylchinolin
20000	— — —	— — — —	— —	— — —
10000	5896 — —	6164 — — —	— —	— — —
5000	5842 — —	6106 — — —	5610 —	5755 — —
2000	5771 — —	6022 — — —	5545 —	5682 — —
1000	5705 — —	5971 — — 4390	5494 —	5628 — —
500	5672 — —	5896 — — 4558	5450 —	5585 — —
200	5608 — —	5823 — — 4890	5358 (4178)	5491 4263 (4045)
100	5564 — 4508	5745 — — 5002	5287 4348	5378 4393 —
50	5496 — 4608	5700 5425 5260 5051	5231 4520	5260 4545 —
20	5406 5059 (4788)	5540 — —	5160 4775	5115 4689 —
10	— (5276) —	— — — —	5018 5495	(5065) 4802 —
5	— — —	— — — —	— —	(5038) 4930 —
Kallabwerte	2 G 10 R	10 R 3 B 1/5 Grau	4 G 8 R	2 G 8 R

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	30. Tetrahydro-m-methylchinolin	31. Tetrahydro-o-methylchinolin	32. Tetrahydro-p-methoxychinolin	33. Tetrahydrochinaldin
20000	— — —	6908 — —	— — —	— —
10000	5736 — —	6745 5723 5530	— — —	— —
5000	5681 — —	6590 5945 5871	5385 — —	5632 —
2000	5621 — —	— — 5261	5812 — —	5545 —
1000	5562 — —	— — 5210	5760 — —	5489 —
500	5450 4231 4170	— — 5065	5695 — —	5432 —
200	5355 4357 4130	— — 4958	5630 4383 (4160)	5370 —
100	5295 4481 —	— — 4885	5560 4445 —	5295 —
50	5211 4745 —	— — —	5431 4578 —	5206 (4825)
20	5122 4885 —	— — —	5244 4772 —	5089 4568
10	— — —	— — —	(5160) (5001) —	(4953) (4885)
Kallabwerte	4 G 9 R	10 G 2 B 1 R	8 R Spur B	5 G 6 R

Farbstoff aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	34. Tetrahydro-p-methyl-chinaldin	35. Tetrahydro-α-naphthochinolin	36. Tetrahydro-β-naphthochinolin	37. α-Methylphenmorpholin
10000	5735	— — —	5963 —	5878 — —
5000	5678	(5818) (4595)	5893 —	5794 — —
2000	5596	6023 5816 (5432)	5813 —	5698 — —
1000	5531	6221 — 5392	5752 —	5647 — —
500	5465	6480 — 5298	5688 4149	5602 — —
200	5387	6681 — 5160	5585 4424	5540 (4877) (4301)
100	5330	6711 — 5061	5494 4524	5471 4572 4130
50	5236	(7200) — (4632)	5393 4710	5372 4682 —
20	5128	— — —	5277 4862	5223 4910 —
10	—	— — —	(5091)	— 5190 —
5	—	— — —	— —	— — —
Kallabwerte	5 G 7 R	2 R 4 G 4 B	6 R ½ G	7 R ¼ G

Farbstoffe aus

Schichtdicke in mm bei $n/_{100000}$	38. α-m-Dimethylphenmorpholin	39. p-Chlor-α-methylphenmorpholin	40. Tetrahydrochinoxalin	Anilin zum Vergleich
10000	5982 —	5628 — —	6711 —	5640 — —
5000	5986 —	5536 — 4583	6561 —	5582 — —
2000	5868 —	5392 4789 4410	6410 —	5508 — —
1000	5818 —	(5235) (4928) 4321	6291 —	5459 — —
500	5735 —	— — 4293	6190 —	5411 — —
200	5630 4459	— — —	6051 4545	5338 — —
100	5541 4611	— — —	5913 4692	5245 — —
50	5491 4760	— — —	5830 4840	5170 4535 4409
20	5338 4874	— — —	— —	5125 4663 —
10	(5090)	— — —	— —	— — —
5	— —	— — —	— —	— — —
Kallabwerte	6 R Spur B	5½ R	10 R 1 G 4 B	6 G 7 R 1/10 Grau

zustellen. Er beruht auf der subtraktiven Farbenmischung, wobei aus drei bestimmten Tönen, die in gleichen Teilen gemischt, ein neutrales Schwarz erzeugen, alle Farben erhalten werden können. Die Anwendung des Prinzips geschieht so, daß drei durchsichtige Kreisscheiben, welche die drei Grundfarben in verschiedener Stärke enthalten, übereinander verschoben werden, so daß bei der Durchsicht Mischung eintritt. Werden nur zwei Farben gemischt, so hat man sekundäre, beim Mischen von allen drei Farben tertiäre Mischfarben. Letztere können auch erzielt werden durch Beimengung von Grau zu sekundären Mischfarben. Deshalb ist dem Apparat eine vierte, die Grauskala, eingefügt, die es gestattet, den Grad des „Brechens", den „Trübheitsgrad" festzulegen. Jeder Tonstärke entspricht eine, an der Peripherie der Scheiben ablesbare Zahl. Bei dem für diese Untersuchungen benutzten Apparat ist der satteste Ton mit 10, die hellste Nuance mit 1 bezeichnet. Zwischentöne können geschätzt werden, so daß ohne Schwierigkeit etwa 10000 Töne zahlenmäßig festgelegt werden können.

Näheres über den Apparat und seine Handhabung findet sich in den Patentschriften[1]) und den Veröffentlichungen des Erfinders[2]), sowie einem Vortrag von Bratkowski.[3])

Die Resultate der Untersuchungen sind in der obigen Tabelle bei der spektroskopischen Beobachtung in der untersten Rubrik angegeben. Es bedeutet B = blau, R = rot, G = gelb.

Als Beispiel sei hier die Ausfärbung mit dem Farbstoff aus Methylanilin erwähnt, welche ein Orangegelb darstellt, das aus 10 Teilen Gelb und $3^1/_2$ Teilen Rot besteht. Der grüne Farbstoff aus Äthyl-α-naphthylamin besteht aus 9 Gelb, 4 Blau und 1 Rot oder auch aus einem reinen Gelbgrün aus 8 Gelb und 3 Blau, welches durch ein Grau aus je einem Teil Rot, Gelb und Blau gebrochen ist.

Man bemerkt beim Durchsehen der Kallabschen Zahlenwerte, daß bei den meisten Farben sekundäre Mischungen vorliegen. Zwei der Töne, das Rot aus α-β-Dihydrodimethyl-

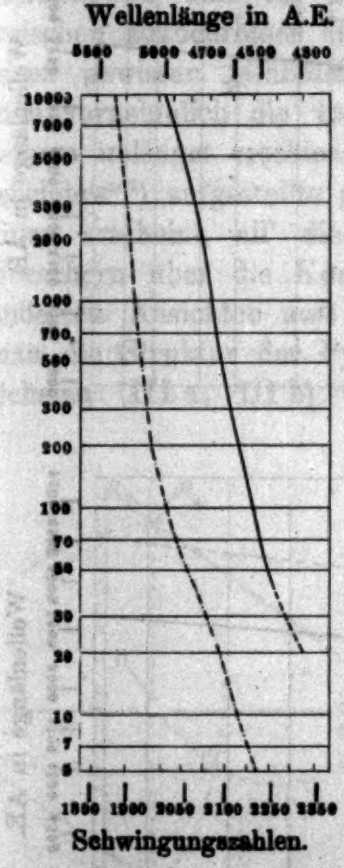
[1]) D.R.P. 193814, 198449.
[2]) Z. angew. Chem. 1908, S. 1637; Chem.-Ztg. 1908, S. 916.
[3]) Z. f. Farbenind. 1908, S. 159.

indol und das Gelb aus Methyl-m-xylidin, stellen sogar Kallabsche Normaltöne dar. Es ist dies ein neuer Beweis für die große Klarheit der Ausfärbungen mit Pyridinfarbstoffen. In allen Fällen, wo es sich um tertiäre Mischfarben handelt, konnte entweder der Farbstoff nicht rein erhalten werden, oder er ist, wie bei den violetten Tönen, so schwer löslich, daß hierdurch mangelhafte Ausfärbungen entstehen.

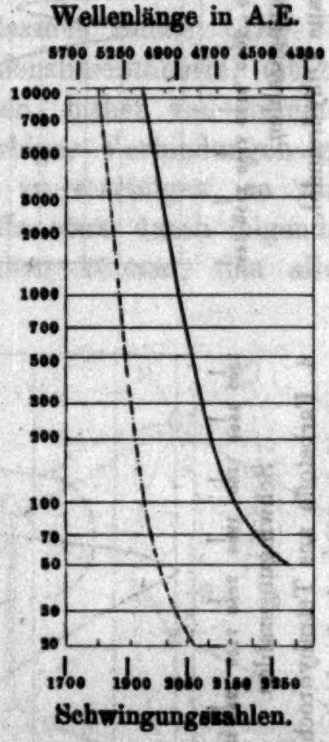
III. Deutung der Versuchsergebnisse und theoretische Schlußfolgerungen.

Die Absorptionskurven der Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen zerfallen schon bei flüchtiger Betrachtung in zwei Gruppen, entsprechend der Natur der verwendeten Amine. Farbstoffe aus Aminen mit offener Seitenkette geben im allgemeinen eine sich einer Geraden nähernde Kurve, die im sichtbaren Teil des Spektrums einer einseitigen Absorption entspricht. Bei den Farbstoffen aus Aminen mit geschlossener Seitenkette ist der Kurvenverlauf weniger einfach. Während bei hoher Konzentration oder starker Schicht einseitige Absorption auftritt, wird bei stärkerer Verdünnung oder geringer Schicht nur ein mittlerer Teil des Spektrums absorbiert. Diesem Verlauf der Absorptionskurven entsprechen die Ausfärbungen und ihre Festlegungen mit dem Kallabschen Farbenanalysator. Amine mit offener Seitenkette geben gelbe und orange, Amine mit geschlossener Kette rotorange bis violette Farbstoffe. Unberücksichtigt müssen hier die im Laufe der Untersuchung gefundenen grünen Farbstoffe bleiben. Infolge sterischer Hinderung durch besetzte Orthostellung zum reagierenden Stickstoff, scheint in diesen Fällen die Reaktion einen anderen Verlauf zu nehmen oder es tritt nachträglich Zersetzung ein. Beim Vergleich der Ausfärbungen mit den Absorptionskurven ist es notwendig, diese in ihrem ganzen Verlauf zu berücksichtigen. So liegt bei 200 mm Schichtdicke die Absorptionskurve des Methylanilinfarbstoffes bei 5058 A. E., die des Methyl-p-anisidinfarbstoffes bei 4980 A. E. Trotzdem ist die Ausfärbung des letzteren röter. Dies erklärt sich aus dem weiteren Verlauf der Kurven, die für 10000 mm (auf die gleiche Konzentration bezogen) bei 5328 A. E. für den ersten und bei 5426 A. E. für den zweiten Farbstoff liegen.

Die Kurven der Farbstoffe aus Aminen mit geschlossener Seitenkette lassen aber auch erkennen, ob ein Ring mit fünf oder mit sechs Gliedern vorliegt. Teilt sich bei geringer werdender Schichtdicke der mittlere Schatten in zwei Teile, so befindet sich das Aminstickstoffatom in einem fünfgliedrigen Ring, wie bei den Indolderivaten; tritt dagegen auch bei geringen Schichtdicken diese Teilung nicht auf, so liegt ein



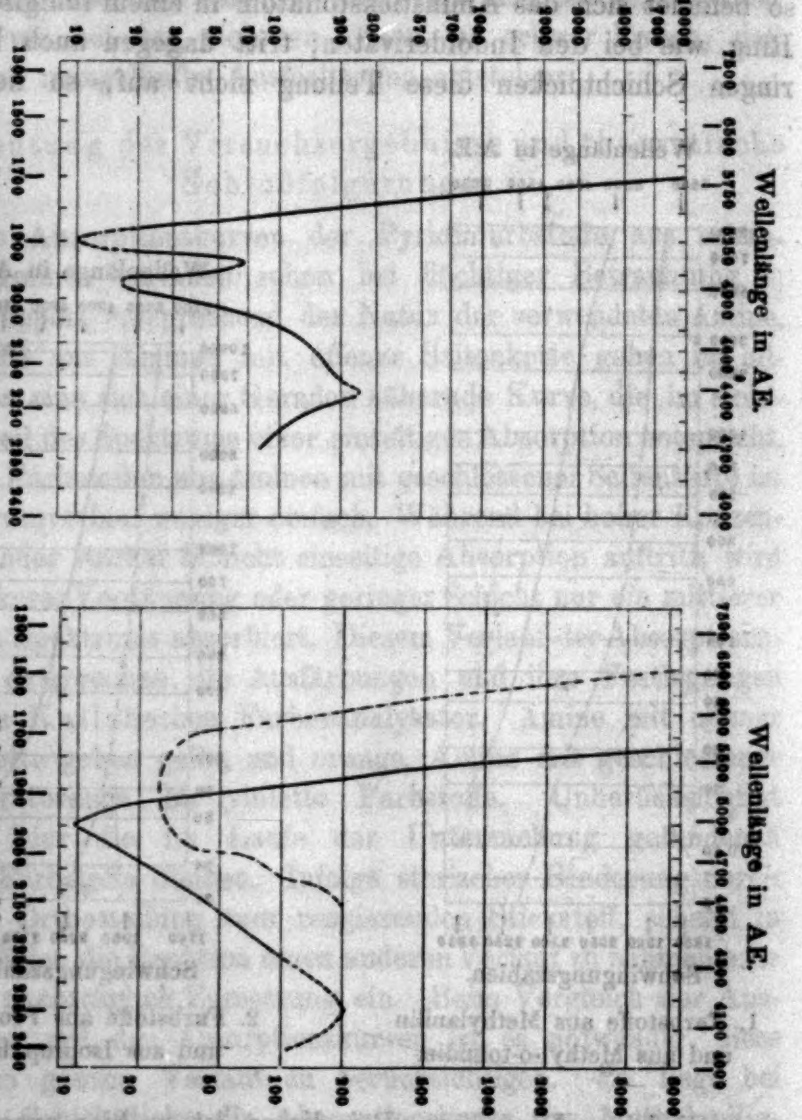
1. Farbstoffe aus Methylanilin und aus Methyl-o-toluidin.



2. Farbstoffe aus Propylanilin und aus Isopropylanilin.

sechsgliedriger Ring vor. Bei diesen ist es hier anscheinend gleichgültig, ob außer dem in Reaktion tretenden Aminstickstoff nur Kohlenstoffatome den Ring bilden oder auch andere Elemente. Bei fünfgliedrigen Ringen liegt letztere Möglichkeit wegen der Unbeständigkeit derartiger Verbindungen nicht vor. Bei der leichten Ausführbarkeit der Bromcyanpyridinreaktion liegt die Möglichkeit vor, diese Beobachtung zu einer

Prüfung auf stickstoffhaltige Fünfer- und Sechserringe auszubilden, deren Bedeutung bei der Schwierigkeit dieser Feststellung auf rein chemischem Wege klar ist. Es sei hier daran erinnert, wieviel Arbeit es kostete, die höher methy-

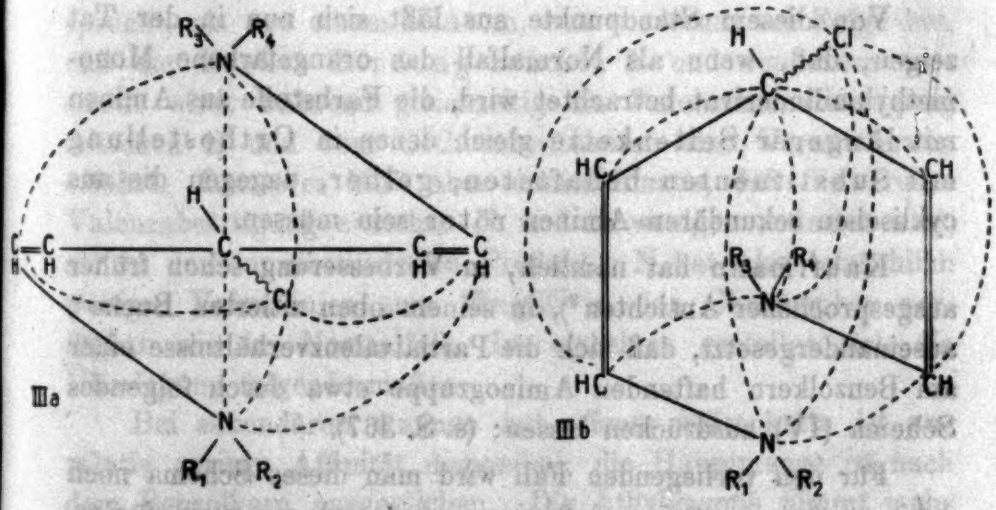


lierten Indole als solche zu erkennen[1]), nachdem E. Fischer[2]) sie als Chinolinderivate angesprochen hatte.

Für die im vorstehenden gekennzeichneten auffallenden Unterschiede in der Farbe der Pyridinfarbstoffe läßt sich eine

[1]) Ber. 26, 1811; Gaz. chim. ital. 20, 711 u. 22, II, 309.
[2]) Ann. Chem. 252, 348; Ber. 20, 818, 2199.

Erklärung geben, wenn man sie im Lichte von A. Werners Anschauungen über die räumliche Wirkung der Affinität und den wechselnden Wert einfacher Bindungen betrachtet. Zu diesem Zweck ist es vor allem nötig, die oben angeführte alte Strukturformel (I) der Pyridinfarbstoffe durch eine zeitgemäßere, d. h. allgemeinere zu ersetzen, in welcher die feineren Valenzbeziehungen, wie sie nach Willstätters, Hantzschs und vor allem Kauffmanns Untersuchungen zwischen auxochromen Gruppen und Chromophoren bestehen, einen gewissen bildlichen Ausdruck finden. Berücksichtigt man vornehmlich die von dem zuletzt genannten Forscher in seinem unlängst erschienenen, bedeutsamen Buche: „Die Valenzlehre“[1]) aufgestellte geistvolle Valenzlinientheorie, die berufen erscheint, all' die verschiedenen, bisher von einzelnen Forschern über die Konstitution farbiger Verbindungen geäußerten Ansichten aufs glücklichste zu vereinigen, so wird man die Struktur der Pyridinfarbstoffe etwa durch folgendes Schema (III a, III b) versinnbildlichen können, das allen



Eigenschaften dieser interessanten Klasse von Verbindungen gerecht wird.

III a repräsentiert gewissermaßen die horizontale, III b die vertikale Projektion des strukturellen Gebäudes.

---

[1]) Hugo Kauffmann: Die Valenzlehre. Stuttgart, Ferd. Enke.

Eine ausführlichere Ableitung und Diskussion dieser Formel soll gelegentlich einer späteren Publikation gegeben werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß in ihr die Natur und die Wirkung der auxochromen Gruppen im Kauffmannschen Sinne[1]) insofern zum Ausdruck gelangt, als diese Gruppen einerseits in einer Art „Ammoniumform" erscheinen, während sie andererseits die Restvalenzen der beiden α-C-Atome, vor allem aber diejenigen des γ-Kohlenstoffatoms weitgehend zersplittern. Dadurch wird ganz ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen ein zentrales C-Atom geschaffen, das ganz besondere, „carboniumartige" Funktionen betätigt. Nach Kauffmann[2]) ist aber ein derartiges Kohlenstoffatom mit zersplitterten Valenzfeldern als Sitz der Farbe zu betrachten. Je größer die Zersplitterung, desto tiefer die Farbe. Daraus wäre für den vorliegenden Fall der Pyridinfarbstoffe der Schluß zu ziehen, daß Häufung der Valenzlinien von den beiden Stickstoffatomen nach dem Zentralkohlenstoffatom die Farbe vertiefen, Verminderung sie erhöhen muß.

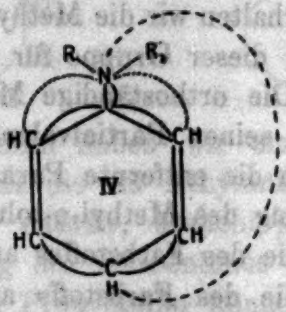
Von diesem Standpunkte aus läßt sich nun in der Tat zeigen, daß, wenn als Normalfall das orangefarbene Monomethylanilinderivat betrachtet wird, die Farbstoffe aus Aminen mit längerer Seitenkette gleich denen in Orthostellung mit Substituenten behafteten, gelber, dagegen die aus cyklischen sekundären Aminen röter sein müssen.

Kauffmann hat nämlich, in Verbesserung schon früher ausgesprochener Ansichten[3]), in seinem oben zitierten Buche[4]) auseinandergesetzt, daß sich die Partialvalenzverhältnisse einer am Benzolkern haftenden Aminogruppe etwa durch folgendes Schema (IV) ausdrücken lassen: (s. S. 367).

Für den vorliegenden Fall wird man dieses Schema noch dahin ergänzen müssen, daß eine, wenn auch nur geringfügige, so doch sicher wegen der Nachbarstellung vorhandene Valenzlinienbeziehung zwischen R und R_1 einerseits und den beiden

[1]) Kauffmann, Valenzlehre, S. 500 ff.
[2]) A. a. O. S. 478 ff.
[3]) Kauffmann, Die Auxochrome, S. 85.
[4]) Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 502 ff.

orthoständigen Benzolwasserstoffatomen andererseits anzunehmen ist.



Denkt man sich nun R_1 durch den Chromophor der Pyridinfarbstoffe ersetzt, so ist ersichtlich, daß dessen Wechselwirkung mit der noch vorhandenen Affinität des N-Atoms schwächer sein muß, wenn letztere von R relativ stärker in Anspruch genommen wird. Dies wird aber, wie leicht ersichtlich ist, einerseits dann der Fall sein, wenn R ein höher homologes Alkyl darstellt, andererseits dann, wenn in Orthostellung ein Substituent vorhanden ist, denn unter diesen Umständen wird mehr Partialvalenz vom Ortho-C-Atom beansprucht, als von einem H-Atom, was wiederum zur Folge hat, daß die direkte Bindung zwischen N und dem Kern verstärkt wird, während gleichzeitig die Valenzlinienabsättigung zwischen R und dem Orthosubstituenten eine Verminderung erfährt. Letzteres läuft aber darauf hinaus, daß die direkte Valenzabsättigung zwischen N und R weniger entlastet wird, als in dem unsubstituierten Produkt. N hat also tatsächlich weniger Valenzlinien zum Eingriff in den Chromophor verfügbar wie im Normalfall. Im einzelnen gestaltet sich die Überlegung folgendermaßen:

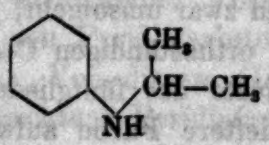
Bei sekundären Aminen mit offener Seitenkette ist nur relativ geringe Affinität disponibel; die Hauptmenge ist nach dem Benzolkern ausgeglichen. Die Äthylgruppe nimmt mehr Partialvalenz auf, als die Methylgruppe, deshalb ist der Äthylanilinfarbstoff (10 G 2 R) gelber, als der Methylanilinfarbstoff (10 G $3^1/_2$ R). Wird das Radikal beim Übergang von den sekundären Aminen zu den primären durch Wasserstoff ersetzt, so wird noch weniger Partialvalenz des Stickstoffs benötigt, es bleibt mehr frei; das Resultat ist ein noch röterer Ton: so ist der Anilinfarbstoff (6 G 7 R) in der Tat orange,

der Methylanilinfarbstoff (10 G $3^1/_2$ R) goldgelb. Ersetzen wir im Benzolkern des Methylanilins ein Wasserstoffatom durch die CH_3-Gruppe, so erhalten wir die Methyltoluidine, bei denen natürlich die Stellung dieser Gruppe für den erhaltenen Ton von Bedeutung ist. Die orthoständige Methylgruppe entzieht indirekt dem N viel seiner Partialvalenz, die metaständige weniger, am wenigsten die entfernte Paramethylgruppe. Deshalb ist die Ausfärbung des Methyl-o-toluidinfarbstoffes grüngelb (10 G Spur B), die des Farbstoffes aus Methyl-m-toluidin orange (10 G 4 R), die des Farbstoffs aus Methyl-p-toluidin rötlich-orange (10 G $4^1/_2$ R). Das Verhältnis der freien Partialvalenz von Äthylanilin und von Methylanilin kehrt wieder im Äthyl-p-toluidin (10 G $3^1/_4$ R) und im Methyl-p-toluidin (10 G $4^1/_2$ R). Daß letztere beiden Farbstoffe tiefer gefärbt sind, als die im Benzolkern nicht substituierten entsprechenden, erklärt sich aus der bathochromen Wirkung der Methylgruppe, die in p-Stellung zum Stickstoffatom am stärksten ist, in o- und m-Stellung geringer ist. Eine wesentlich stärker farbvertiefende Gruppe, als die Methylgruppe, ist die Methoxylgruppe. Sie verschiebt den Ton des Farbstoffes aus Methyl-o-toluidin (10 G Spur B) vom grünstichigen Gelb zum rotstichigem Gelb im Methyl-o-anisidinfarbstoff (10 G $^1/_2$ R) und bewirkt analog eine Vertiefung des Tons vom Farbstoff aus Methyl-p-toluidin (10 G $4^1/_2$ R) zum Farbstoff aus Methyl-p-anisidin (10 G 5 R). Die noch stärkere Wirkung der Äthoxylgruppe zeigt das Methyl-p-phenetidin (10 G $5^3/_4$ R). Wie überragend der farberhöhende Einfluß eines orthoständigen Substituenten ist, lehrt das Beispiel des Farbstoffs aus Methyl-m-xylidin, dessen Nüance (10 G) nur wenig von der des Methyl-o-toluidinfarbstoffs verschieden ist, trotz der Anwesenheit der farbvertiefenden, paraständigen Methylgruppe.

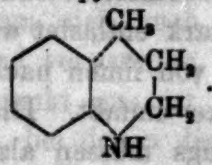
Der aus Äthyl-β-naphthylamin hergestellte Farbstoff gibt uns gewissermaßen das Resultat gleichzeitig besetzter m- und p-Stellung (denn so wirkt der zweite Benzolkern auf den benachbarten). Es tritt also eine Farbvertiefung auf.

Wenden wir uns den höheren Homologen des Methyl- und Äthylanilins zu, so müssen wir bei den Farbstoffen aus Isopropyl- und Propylanilin einen Unterschied machen, der sich aus der Länge der Seitenketten ergibt.

Isopropylanilin



Propylanilin



Im Isopropylanilin haben wir eine Seitenkette, welche nicht länger ist, als die im Äthylanilin. Da sie aber eine Methylgruppe mehr enthält, braucht sie mehr Partialvalenz, was eine Aufhellung des Farbentones zur Folge haben muß (10 G $^1/_5$ R). Beim Propylanilin können wir annehmen, daß die gegenüber dem Äthylanilin um eine Methylgruppe verlängerte Kette bei ihren Schwingungen in die Sphäre gelangt, in welcher die Partialvalenz des Benzolkernes vom o-ständigen Kohlenstoffatom aus wirken kann. Der Erfolg ist eine Entlastung der Stickstoffpartialvalenz, also eine Vertiefung des Tones, was den Versuchsergebnissen entspricht. Es erscheint allerdings fraglich, ob diese Vertiefung so stark sein wird, wie dies beim untersuchten Farbstoff der Fall ist (10 G $4^1/_2$ R). Möglicherweise ist das Resultat etwas in dieser Richtung beeinflußt durch Verunreinigung des bezogenen Propylanilins mit Anilin, was leider nicht mehr entschieden werden kann, da es sämtlich verbraucht wurde. Der Einfluß der Partialvalenz vom o-ständigen Kohlenstoff des Benzolkernes aus wirkt auch beim Isobutyl- und Isoamylanilin farbvertiefend. Dagegen ist bei beiden der Mehrgehalt an CH_2-Gruppen, also der Mehrbedarf an Partialvalenz des Stickstoffes, farberhöhend. Im Vergleich zum Propylanilinfarbstoff (10 G $4^1/_2$ R) entstehen gelbere, im Vergleich zum Isopropylanilinfarbstoff (10 G $^1/_5$ R) rötere Töne (10 G 3 R bzw. 10 G 1 R).

Bei Aminen mit ungesättigter Seitenkette läßt das Vorhandensein von Partialvalenzkräften am doppelt gebundenen Kohlenstoff eine Entlastung des Stickstoffs voraussagen, also eine Vertiefung des Tones. Der Allylanilinfarbstoff (10 G $4^3/_4$ R) ist auch entsprechend röter, als der Propylanilinfarbstoff (10 G $4^1/_2$ R) und der Farbstoff aus Allyl-p-anisidin (10 G $5^4/_5$ R) röter, als der Methyl-p-anisidinfarbstoff (10 G 5 R).

Wenden wir uns den Aminen mit geschlossener Seitenkette zu, so ergibt sich durch eine der oben angestellten analoge Überlegung, daß, wenn R in Orthostellung direkt

mit dem Benzolkern verknüpft ist, das Stickstoffatom außerordentlich stark entlastet wird, und zwar umsomehr, je weniger Glieder die von ihnen nach dem orthoständigen C-Atom führende Brücke umfaßt. Die Derivate des fünfgliederigen Dihydroindolrings müssen also vertieftere Farbe aufweisen, als diejenigen des sechsgliederigen Tetrahydrochinolinringes. Das stimmt aber mit den Tatsachen überein, denn erstere zeigen blaurote, letztere gelbrote Farbtöne. Daß die ebenfalls sechsgliederigen Phenmorpholine und Tetrahydrochinoxaline ihrerseits wiederum stärker farbvertiefend wirken als das Tetrahydrochinolin, erklärt sich durch das Vorhandensein der starken Restaffinitäten, welche dem cyclisch gebundenen Sauerstoffatom und in noch höherem Maße der Imidogruppe innewohnen und die eine sehr weitgehende Entlastung des N-Atoms herbeiführen können.

Im einzelnen wiederholen sich hier die Einflüsse, welche bei den Aminen mit offener Seitenkette erörtert wurden. Der Tetrahydrochinaldinfarbstoff ist höher gefärbt (5 G 6 R), als der Tetrahydrochinolinfarbstoff (4 G 8 R), denn die β-ständige Methylgruppe mindert die freie Stickstoffpartialvalenz. Einführung von Methyl- und Methoxylgruppen in den Benzolkern vertieft die Farbe, und zwar am stärksten in p-Stellung. Ein angeschweißter zweiter Ring wirkt im Tetrahydro-β-naphthochinolin oder im Dihydro-α-methyl-β-naphthindol wie besetzte p- und m-Stellung, also stark farbvertiefend.

Wird im Chinolinring die zum Stickstoff p-ständige CH_2-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt, so tritt hiermit ein an Partialvalenz reiches Element ein, und die Entlastung der Stickstoffpartialvalenz führt zu bläulich-roten, also tiefer gefärbten Phenmorpholinfarbstoffen. Tritt an diese Stelle eine NH-Gruppe, so erreicht die Partialvalenz des anderen Stickstoffes einen so hohen Betrag, daß wir im Tetrahydrochinoxalin eine Substanz haben, welche zu einem tiefvioletten Farbstoff führt. Dieser kann uns gleichzeitig den Beweis liefern, daß die freie Partialvalenz Ursache der Farbvertiefung ist. Nehmen wir dem in Orthostellung cyklisch verketteten Stickstoffatom die Möglichkeit, Partialvalenzen auszusenden, d. h. führen wir ihn in den fünfwertigen Zustand über, so tritt Farberhöhung ein. In der Tat geht das Violett der Ausfärbung beim Betupfen mit Salzsäure in Rot über

Durch weitere Untersuchungen wird festzustellen sein, ob die hier entwickelten Vorstellungen sich auch bei anderen Gruppen von Pyridinfarbstoffen und verwandten Verbindungen bewähren. Von diesem Gesichtspunkt aus ist das Studium der „gemischten" Pyridinfarbstoffe, bei denen die beiden Arylamidogruppen verschieden sind, auf Veranlassung des einen von uns (König) von Herrn Dipl.-Ing. Blumrich in Angriff genommen wurden, während Herr Dipl.-Ing. Ebert mit der Untersuchung der am Pyridinkohlenstoffskelett substituierten Farbstoffe beschäftigt ist. Auch von dem eingehenden Studium der Arylpyridiniumsalze, welche aus den mit primären Aminen zu gewinnenden Farbstoffen durch pyrogene Spaltung entstehen, lassen sich gewisse Aufschlüsse erhoffen.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Farbstoffe.

Zu der Darstellung der Farbstoffe diente im allgemeinen das von W. König[1]) angegebene Verfahren. Es besteht darin, daß man 2 Mol. Amin in Alkohol gelöst mit der frisch bereiteten Mischung von einem Molekül Pyridin mit einem Molekül Bromcyan in ätherischer Lösung versetzt.

Beim Verdampfen des Äthers bleibt der Farbstoff zurück und zwar manchmal bereits in krystallisierter Form.

In einzelnen Fällen wurde auch die von Zincke[2]) angegebene Darstellungsweise verwandt, bei welcher das Amin mit 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Bei der Darstellung nehmen manche von den Farbstoffen Krystallalkohol resp. Krystallwasser auf, die bisweilen so fest gebunden sind, daß sie beim Umkrystallisieren und beim nachfolgenden Trocknen bei niederer Temperatur im Vakuum nicht abgegeben werden.[3])

Im einzelnen gestaltete sich die Darstellung in reiner Form wie folgt:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 105. [2]) Ann. Chem. 333, 311.
[3]) Ann. Chem. 338, 123.

A. Farbstoffe mit offener Seitenkette.

1. Farbstoff aus Monomethylanilin und Bromcyanpyridin.

Dieser von Zincke und König bereits auf verschiedenem Wege erhaltene und auch beschriebene Farbstoff wurde, der Vollständigkeit der Versuchsreihe wegen, in der von letzterem Autor geschilderten Weise dargestellt. Er färbt tannierte Baumwolle orangegelb.

2. Farbstoff aus Monomethyl-o-toluidin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff bildete eine zähflüssige Masse, welche nach mehrmaligem Lösen in Methylalkohol und Eintragen in Eiswasser, dem etwas Bromzink, Bromkalium und Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, in Flocken erhalten wurde. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Äther entstand ein hellgelbes Pulver, das nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator den Smp. 218° zeigte. Der Farbstoff ist schwerlöslich in Essigester, leichter in Aceton und in Alkohol. Er färbt tannierte Baumwolle in klarem, grünstichigem Gelb von der Nuance des Auramin G.

0,1568 g gaben 8,0 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{25}N_2Br$, H_2O:	Gef.:
N	6,95	7,18 %

3. Farbstoff aus Monomethyl-m-toluidin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff wurde bereits beim Eintragen der alkoholischen Lösung in Wasser in krystallisierter Form erhalten. Zur Analyse aus Aceton umkrystallisiert, bildet er schöne, rote Nadeln vom Smp. 83°. Tannierte Baumwolle wird orange angefärbt.

0,1619 g gaben 0,0706 g AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{25}N_2Br$, C_2H_5OH:	Gef.:
Br	18,54	18,56 %.

4. Farbstoff aus Monomethyl-p-toluidin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff wurde aus Aceton umkrystallisiert. Er

bildet rote Nadeln, die bei 140° schmelzen und färbt tannierte Baumwolle orange.

0,1396 g gaben 0,0612 g AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{28}N_2Br$, C_2H_5OH:	Gef.:
Br	18,54	18,60 %.

5. Farbstoff aus Monomethyl-m-xylidin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff schied sich zuerst dünnflüssig ab und ließ sich durch mehrmaliges Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Äther in ein dunkelgelbes Pulver umwandeln. Smp. 125° Er färbt tannierte Baumwolle in klarem Gelb, das in der Nuance zwischen Auramin G und Auramin O steht.

0,1808 g gaben 0,0568 g AgBr.

	Ber. für $C_{23}H_{28}N_2Br$, H_2O:	Gef.:
Br	18,81	18,48 %.

6. Farbstoff aus Monomethyl-o-anisidin und Bromcyanpyridin.

Das Monomethyl-o-anisidin wurde aus o-Anisidin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung erhalten und über das Nitrosamin gereinigt. Smp. 33,5°. Trotz wiederholtem Auflösen in Methylalkohol konnte der daraus hergestellte Farbstoff beim Eintragen in Eiswasser, dem etwas Bromkalium, Bromzink und Bromwasserstoff zugesetzt waren, nur als zähe Masse erhalten werden. Es mußte daher auf die Analyse verzichtet werden. Er färbt tannierte Baumwolle in klarem, dem Auramin O ähnlichen Gelb.

7. Farbstoff aus Monomethyl-p-anisidin und Bromcyanpyridin.

Das von Fröhlich und Wedekind[1]) aus Formylanisidin erhaltene Monomethyl-p-anisidin wurde aus p-Anisidin mit Dimethylsulfat in ätherischer Lösung dargestellt, über das Nitrosamin gereinigt und im Vakuum destilliert. Sdp. 130° bei 15 mm Druck. Es bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 33° schmilzt. Mit Zinnchlorid entstehen glänzende Blättchen eines Zinndoppelsalzes vom Smp. 91°.

---

[1]) Ber. 40, 1010.

0,1060 g der Base gaben 0,2719 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$:	Gef.:
C	70,10	69,96 %
H	8,09	8,19 „ .

Der Farbstoff wurde durch Lösen in Methylalkohol und Eintragen in bromkaliumhaltiges Wasser in braunen, glänzenden Krystallblättchen vom Smp. 45° erhalten. Er färbt tannierte Baumwolle rotorange.

0,1203 g gaben 0,0684 g AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{25}O_2N_2Br$:	Gef.:
Br	19,17	18,89 %.

8. Farbstoff aus Monomethyl-p-phenetidin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton rein erhalten. Er bildet wollige Massen von weichen, roten Nadeln, die bei 137° schmelzen. Er ist leichtlöslich in Eisessig, Essigsäureäthylester und Alkohol und färbt tannierte Baumwolle rotorange.

I. 0,1239 g gaben 0,0522 g AgBr.
II. 0,1269 g gaben 0,0540 g AgBr.

	Ber. für $C_{23}H_{29}O_2N_2Br$:	Gef.: I.	II.
Br	17,96	17,93	18,11 %.

9. Farbstoff aus Äthylanilin und Bromcyanpyridin.

Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Farbstofflösung in Eiswasser eingerührt. Die ausgeschiedenen Flocken ließen sich durch Umkrystallisieren aus Essigsäureäthylester in rote Nadeln umwandeln, die den Smp. 91° zeigen. Tannierte Baumwolle wird in klarem Gelb angefärbt.

I. 0,1214 g gaben 7,3 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm.
II. 0,1625 g gaben 0,0753 g AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{13}N_2Br, H_2O$:	Gef.:
N	6,94	6,98 %
Br	19,85	19,73 „ .

10. Farbstoff aus Monoäthyl-p-toluidin und Bromcyanpyridin.

Aus Aceton scheidet sich der Farbstoff als eine rote Krystallmasse von mikroskopisch kleinen Blättchen ab. Smp. 112°.

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureäthylester und siedendem Aceton. Färbt tannierte Baumwolle orangegelb.

0,1481 g gaben 0,0674 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{19}N_2Br$:	Gef.:
Br	19,37	19,37 %.

11. Farbstoff aus Äthyl-α-naphthylamin und Bromcyanpyridin.

Das über das Nitrosamin gereinigte Äthyl-α-Naphthylamin (Sdp. bei 14 mm Druck 168°) ergab zuerst ein grünes Harz, welches mehrfach in Methylalkohol gelöst und in Eiswasser eingerührt wurde, dem etwas Bromzink, Bromkalium und Bromwasserstoff zugesetzt war. Das so erhaltene grüne Pulver hat den Smp. 98° und färbt tannierte Baumwolle in ziemlich klarem Grün. Der erhaltene Ton läßt vermuten, daß bei diesem Amin die Reaktion nicht in der sonstigen Weise verlaufen ist. Dies wird auch durch die Analyse des noch geringe Menge Bromzink enthaltenden Körpers bestätigt.

I. 0,1440 g gaben 8,4 ccm N bei 20,5° und 749 mm.
II. 0,1684 g gaben 10,35 ccm N bei 21° und 748 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{19}N_2Br$:	Gef.: I.	Gef.: II.
N	5,75	6,53	6,87 %.

12. Farbstoff aus Äthyl-β-naphthylamin und Bromcyanpyridin.

Der aus Eisessig umkrystallisierte Körper schmilzt bei 64° und bildet dunkelrote Krystallblättchen. Er färbt tannierte Baumwolle rotorange.

0,1238 g Substanz gaben 0,0475 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{19}N_2Br$:	Gef.:
Br	16,49	16,34 %.

13. Farbstoff aus Propylanilin und Bromcyanpyridin.

Das Propylanilin wurde aus Anilin und Propylbromid erhalten und über das Nitrosamin gereinigt. Das letztere, dem Wacker[1]) Ähnlichkeit mit dem Nitrosamin des Äthylanilins, einem Öl, zuschreibt, wurde als gelbes Pulver vom Smp. 76° erhalten.

Der aus Aceton mit wenig Äther umkrystallisierte Farb-

[1]) Ann. Chem. 243, 291.

stoff bildet dunkelrote Nadeln vom Smp. 110° und färbt tannierte Baumwolle orange.

0,1486 g gaben 0,0680 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	19,37	19,47 %.

14. Farbstoff aus Isopropylanilin und Bromcyanpyridin.

Trotz mehrmaligem Lösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Wasser, dem etwas Bromkalium, Bromzink und Bromwasserstoff zugesetzt war, konnte der Farbstoff nur als zähflüssiges Harz erhalten werden. Er färbt tannierte Baumwolle in einem dem Auramin G ähnlichen Gelb.

0,1312 g gaben 0,0608 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	19,37	19,72 %.

15. Farbstoff aus Isobutylanilin und Bromcyanpyridin.

Auch bei diesem Farbstoff führte Umlösen nicht zum Ziel. Das entstandene Harz, welches Baumwolle orangegelb färbt, konnte nicht analysiert werden.

16. Farbstoff aus Isoamylanilin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff konnte weder durch mehrfaches Umlösen, noch durch längeres Stehen im Vakuumexsiccator mit Paraffin und Chlorcalcium fest erhalten werden. Das nicht analysierbare zähe, braune Harz färbt tannierte Baumwolle in rotstichigem Gelb.

17. Farbstoff aus Allylanilin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff bildet, aus Aceton umkrystallisiert, hochrote Blättchen vom Smp. 56°, während die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle orange ist.

0,1196 g gaben 0,0530 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{23}N_2Br, H_2O$:	Gef.:
Br	18,73	18,88 %.

18. Farbstoff aus Allyl-p-anisidin und Bromcyanpyridin.

Das noch nicht beschriebene Allyl-p-anisidin wurde aus p-Anisidin mit der äquivalenten Menge Allylbromid hergestellt,

wobei die Masse sich selbst erwärmt. Nach der Reinigung über das Nitrosamin hatte es den Sdp. 260°.

0,1263 g gaben 9,65 ccm N bei 20,2° und 750 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{12}NO$:	Gef.:
N	8,59	8,59 %

Der Farbstoff wurde zur Reinigung mehrmals in Methylalkohol gelöst und mit bromkaliumhaltigem Wasser gefällt. Er bildet kleine, biegsame, rote Krystallblättchen, welche bei 98° schmelzen und tannierte Baumwolle orange färben.

0,1493 g gaben 8,05 ccm N bei 19,5° und 752 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{20}O_2N_2Br$:	Gef.:
N	5,99	6,09 %

B. Farbstoffe mit geschlossener Seitenkette.

19. Farbstoff aus Dihydroindol und 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid, $C_{21}H_{21}N_2Cl$.

Das Dihydroindol wurde nach Carrasco[1]) durch elektrolytische Reduktion von Indol hergestellt. Es wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid auf dem Wasserbad gekocht, wonach sich der Farbstoff beim Eingießen in Salzwasser abschied. Er wurde mehrmals in heißem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren aus der kalten Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein rotes Pulver, das in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Er schmilzt bei 195° und färbt tannierte Baumwolle rot. In Anbetracht der Kostbarkeit des Materials und der als sicher anzunehmenden Analogie mit den homologen Farbstoffen wurde auf eine Analyse verzichtet.

20. a) Farbstoff aus Dihydro-α-methylindol und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff wurde aus Aceton in violetten Krystallblättchen erhalten, die bei 154° schmelzen. Er ist in Alkohol, Eisessig und Essigester leicht löslich, ebenso in heißem Wasser.

I. 0,2468 g gaben 14,3 ccm N bei 14° und 756 mm.
II. 0,1455 g gaben 8,8 ccm N bei 16° und 756 mm.
III. 0,1409 g gaben 0,0618 g AgBr.

[1]) Gaz. chim. ital. 38, II, 301.

	Ber. für $C_{23}H_{23}N_3Br, H_2O$:	Gef.: I.	II.	III.
N	6,57	6,74	6,98	— %
Br	18,71	—	—	18,66 „ .

b) Farbstoff aus Dihydro-α-methylindol und 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Das nach der Zinckeschen Methode erhaltene Chlorid wurde aus Aceton umkrystallisiert und zeigt den Smp. 125°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die nämlichen wie beim Bromid.

I. 0,1304 g gaben 0,0514 g AgCl.
II. 0,1243 g gaben 0,0480 g AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{23}N_3Cl$:	Gef.: I.	II.
Cl	9,72	9,75	9,55 %.

Das Chlorid und das Bromid sind zu Ausfärbungen gleich geeignet. Das auf tannierter Baumwolle erzielte Rot ist dem Rhodamin ähnlich, jedoch lichtechter als dieses. Die tingierende Kraft des Farbstoffes ist zudem eine mehrfache. Glanzstoff wird im essigsauren Bade nach dem Beizen mit Tannin-Brechweinstein in blaustichigem Rot angefärbt, während Chardonnetseide direkt gefärbt wird. Bei schwächeren Färbungen (0,5 %) auf Chardonnetseide tritt schöne Rotgrünfluorescenz auf.[1])

21. Farbstoff aus Dihydro-α-p-dimethylindol und Bromcyanpyridin.

Das Dihydro-α-p-dimethylindol wurde durch Reduktion aus dem bekannten α-p-Dimethylindol[2]) erhalten. Es destilliert bei gewöhnlichem Druck bei 235°—237° und ist ein gelbes Öl. Mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz, welches aus Alkohol umkrystallisiert hellgelbe Krystalle gibt, die sich bei 208° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Der Farbstoff wurde aus Aceton in schönen blauroten Krystallen vom Smp. 145° erhalten. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist ebenfalls Rhodamin ähnlich.

---

[1]) D. R. P. Nr. 218616; 218904.
[2]) Ann. Chem. 232, 216.

0,1890 g gaben 0,0593 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	18,29	18,05 %

22. Farbstoff aus Dihydro-α-m-dimethylindol und Bromcyanpyridin.

Zunächst wurde aus m-Tolylhydrazin durch Kondensation mit Aceton und nachfolgender Chlorzinkschmelze in der von E. Fischer[1]) für das Methylketol angegebenen Weise das noch nicht bekannte α-m-Dimethylindol dargestellt. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es silberglänzende Blättchen vom Smp. 52°. Es siedet unter 11 mm Druck bei 153°, unter gewöhnlichem Druck bei 273°. Voraussichtlich ist es identisch mit einem der von Dennstedt[2]) erhaltenen Dimethylindole. Das Dihydroprodukt wurde durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als gelbes Öl erhalten, das unter gewöhnlichem Druck bei 237°—239° siedet.

Der zugehörige Farbstoff wurde aus Aceton als feines rotes Krystallpulver mit grüner Oberflächenfarbe erhalten. Er sintert bei 95° und ist bei 105° durchgeschmolzen. Tannierte Baumwolle färbt er rot.

0,1470 g gaben 0,0638 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	18,29	18,47 %

23. Farbstoff aus Dihydro-β-methylindol und Bromcyanpyridin.

Das ebenfalls nach der Fischerschen Methode[3]) durch Chlorzinkschmelze hergestellte Skatol wurde mit Zinn und Salzsäure zum Dihydroprodukt reduziert. Der hieraus erhaltene Farbstoff wurde aus Aceton unter Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert. Er bildet rotviolette, mikroskopische Kryställchen, die bei 230° schmelzen. Er färbt tannierte Baumwolle rot an, aber weniger intensiv, als der aus dem Dihydro-α-methylindol hergestellte Farbstoff.

0,1452 g gaben 0,0636 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{28}N_2Br, H_2O$:	Gef.:
Br	18,71	18,64 %

---

[1]) Ann. Chem. 236, 116. [2]) Ber. 21, 3439.
[3]) Ann. Chem. 236, 138.

24. Farbstoff aus Dihydro-α-β-dimethylindol und Bromcyanpyridin.

Aus Aceton wird ein feurig rotes Krystallpulver erhalten, welches bei 188° schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Aceton. Tannierte Baumwolle wird rot angefärbt.

I. 0,1347 g gaben 0,0584 g AgBr.
II. 0,1129 g gaben 0,0488 g AgBr.

	Ber. für $C_{23}H_{29}N_2Br$:	Gef.: I.	II.
Br	18,29	18,45	18,39 %.

25. Farbstoff aus Dihydro-α-methyl-β-äthylindol und Bromcyanpyridin.

Das Dihydro-α-methyl-β-äthylindol ist noch nicht beschrieben. Es wird durch Reduktion von α-Methyl-β-äthylindol mit Zinn und Salzsäure und Reinigung über das Nitrosamin als ein gelbes Öl erhalten. Dieses siedet unter gewöhnlichem Druck bei 251°—252° und ist bei —20° noch nicht fest.

Der aus Aceton umkrystallisierte Farbstoff bildet grüne, glitzernde Krystalle, die sich mit roter Farbe lösen, und zwar leichter in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Eisessig, Aceton und Essigester. Smp. 115°. Tannierte Baumwolle wird rot gefärbt.

26. Farbstoff aus Carbazolin und Bromcyanpyridin.

Um den erhaltenen Farbstoff von unverändertem Carbazolin zu befreien, wurde die wäßrige Lösung mit Holzmehl aufgekocht. Aus dem erkalteten Filtrat wurde er mit Bromkalium und Bromwasserstoffsäure abgeschieden und aus verdünntem Methylalkohol in dunkelroten Krystallen vom Smp. 175° erhalten. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist blaurot.

0,1883 g gaben 0,0532 g AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{23}N_2Br$:	Gef.:
Br	16,84	16,37 %.

27. Farbstoff aus Dihydro-α-methyl-β-naphthindol und Bromcyanpyridin.

Der beim Abdampfen des Äthers zuerst harzig entstehende Farbstoff konnte durch häufiges Lösen und Eintragen in Eis-

wasser, dem Bromkalium, Bromzink und Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, oder Fällen mit Äther fest erhalten werden. Der Körper schmilzt unscharf bei 194°. Er ist nicht analysenrein, sondern enthält Kalium und Zink. Der Farbstoff ist schwer löslich in Aceton, Essigester und Eisessig. Da er im Wasser fast unlöslich ist, muß er zum Färben, in Alkohol gelöst, in kleinen Anteilen der stark essigsauren Flotte zugesetzt werden, um gleichmäßige Färbungen zu ermöglichen. Er färbt tannierte Baumwolle in ziemlich klarem Rotviolett.

28. Farbstoff aus Tetrahydrochinolin und Bromcyanpyridin.

Aus verdünntem Methylalkohol wird der Körper leicht in hellroten Krystallblättchen erhalten, wobei er ein Molekül Krystallwasser aufnimmt, das er auch im Vakuumexsiccator nicht abgibt. Er schmilzt bei 195° und färbt tannierte Baumwolle rotorange.

I. 0,1190 g gaben 7,1 ccm N bei 12° und 742 mm.
II. 0,1588 g gaben 0,0702 g AgBr.
III. 0,1752 g gaben 0,0771 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_2Br, H_2O$:	Gef.: I.	II.	III.
N	6,57	6,91	18,81	— %
Br	18,73	—	—	18,73 „ .

29. Farbstoff aus Tetrahydro-p-methylchinolin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff krystallisiert aus Eisessig in lebhaft rot gefärbten Blättchen, die bei 206° schmelzen. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist scharlachrot.

0,1331 g gaben 0,0563 g AgBr.

	Ber. für $C_{23}H_{22}N_2Br$:	Gef.:
Br	18,28	18,00 %.

30. Farbstoff aus Tetrahydro-m-methylchinolin und Bromcyanpyridin.

Das noch nicht beschriebene Tetrahydro-m-methylchinolin wurde durch Reduktion von m-Methylchinolin mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es destilliert unter 18 mm Druck bei 143° und bildet ein schwach gelbgefärbtes Öl.

0,1393 g gaben 11,9 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N$:	Gef.:
N	9,52	9,58 %.

Der daraus erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Aceton in roten Blättchen vom Smp. 205°. Er ist leicht löslich in Alkohol und färbt tannierte Baumwolle orangerot.

I. 0,1226 g gaben 0,0523 g AgBr.
II. 0,1176 g gaben 0,0499 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}N_2Br$:	Gef.: I.	II.
Br	18,28	18,15	18,05 %.

31. Farbstoff aus Tetrahydro-o-methylchinolin und Bromcyanpyridin.

Beim Eingießen der Rohfarbstofflösung in Eiswasser schied sich eine zähflüssige, grüne Masse aus der gelben Lösung ab. Sie wurde durch mehrfaches Lösen in Methylalkohol, Eintragen in Eiswasser und Aussalzen durch Bromkalium, Bromzink und Bromwasserstoffsäure als festes Krystallpulver erhalten. Es sintert bei 75°. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist oliv.

0,1282 g gaben 0,0555 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	18,28	18,42 %.

32. Farbstoff aus Tetrahydro-p-methoxychinolin und Bromcyanpyridin.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert der Farbstoff in violetten Blättchen, die bei 213° schmelzen. Tannierte Baumwolle wird bläulichrot gefärbt.

0,1480 g gaben 0,0598 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_2N_2Br$:	Gef.:
Br	17,03	17,19 %.

33. Farbstoff aus Tetrahydrochinaldin und Bromcyanpyridin.

Der aus Aceton in lebhaft roten Krystallen erhaltene Farbstoff schmilzt bei 135° und färbt tannierte Baumwolle in rotstichigem Orange.

0,1048 g gaben 0,0446 g AgBr.

	Ber. für $C_{25}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	18,28	18,11 %.

34. Farbstoff aus Tetrahydro-p-methylchinaldin und Bromcyanpyridin.

Das nach der Doebner-Millerschen Synthese[1]) erhaltene p-Methylchinaldin wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert. Aus dem Dihydroprodukt entstand mit Bromcyanpyridin zuerst ein brauner, harziger Körper, welcher durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Äther als rotes Pulver erhalten wurde. Für die Analyse wurde der Körper aus Aceton umkrystallisiert. Die entstandenen roten Nadeln schmelzen bei 126°. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist orangerot.

0,0879 g gaben 0,0346 g AgCl.

	Ber. für $C_{27}H_{23}N_2Br, H_2O$:	Gef.:
Br	16,55	16,73 %.

35. Farbstoff aus Tetrahydro-α-naphthochinolin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff entsteht zuerst als grüne, zähflüssige Masse, deren Aufarbeitung infolge leichter Zersetzlichkeit schwierig ist. Durch mehrfaches Lösen in Methylalkohol, Eintragen in Eiswasser und Aussalzen mit Bromkalium, Bromzink und Bromwasserstoffsäure wurde er in fester Form mit dem Smp. 151° erhalten. Auf die berechnete Formel stimmende Analysen konnten jedoch nicht erhalten werden, so daß es dahingestellt bleiben muß, ob das vorliegende Produkt teilweise zersetzt ist oder die Reaktion einen abweichenden Verlauf genommen hat. Tannierte Baumwolle wird grüngrau angefärbt.

36. Farbstoff aus Tetrahydro-β-naphthochinolin und Bromcyanpyridin.

Der Farbstoff krystallisiert aus Aceton in roten Blättchen, die bei 223° schmelzen. Er ist in Alkohol schwer und in Wasser fast unlöslich. Zum Färben muß deshalb die alkoholische Lösung der stark essigsauren Flotte in kleinen Anteilen zugesetzt werden, um ein gleichmäßiges Aufziehen auf die Faser zu erzielen. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist blaustichig rot.

0,1581 g gaben 0,0584 g AgBr.

	Ber. für $C_{31}H_{29}N_2Br$:	Gef.:
Br	15,70	15,71 %.

[1]) Ber. 16, 2470.

37. Farbstoff aus α-Methylphenmorpholin und Bromcyanpyridin.

Das nach Stoermer[1]) aus o-Nitrophenacetol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellte α-Methylphenmorpholin gibt mit Bromcyanpyridin einen Farbstoff, welcher sich beim Eingießen in Eiswasser sofort krystallinisch abscheidet. Aus Aceton oder Essigester kommt er in blauroten Krystallen vom Smp. 205°. Er färbt tannierte Baumwolle in einem Rot mit ganz geringem Gelbstich.

0,1103 g gaben 6,1 ccm N bei 13° und 750 mm.
0,1676 g gaben 0,0716 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_2N_2Br$:	Gef.:
N	6,35	6,42 %
Br	18,12	18,18 „ .

38. Farbstoff aus α-m-Dimethylphenmorpholin und Bromcyanpyridin.

Analog der bei dem vorigen Farbstoff bereits zitierten Methode wurde durch Kondensation von Monochloraceton mit o-Nitro-p-kresol das noch unbekannte o-Nitro-p-methylphenacetol (4-Methyl-2-nitrophenyläther des α-Oxy-β-ketopropans) in farblosen Prismen vom Smp. 75° dargestellt.

I. 0,1919 g gaben 11,45 ccm N bei 15° und 751 mm.
II. 0,1924 g gaben 11,30 ccm N bei 15° und 749 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4N$:	Gef.: I.	II.
N	6,71	6,76	6,68 %.

Dieser Körper wurde mit Zinn und Salzsäure zu dem ebenfalls noch nicht bekannten α-m-Dimethylphenmorpholin reduziert, welches durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurde. Es siedet unter 11 mm Druck bei 145° und unter 21 mm Druck bei 162°.

Wie bei der Reduktion von o-Nitrophenacetol durch Eintritt eines Chloratoms in p-Stellung zum Stickstoff p-Chlor-α-methylphenmorpholin entsteht[1]), so entsteht auch hier als Nebenprodukt p-Chlor-α-m-dimethylphenmorpholin (6 Chlor-2,7-dimethyl-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin) in schönen, weißen Krystallblättchen vom Smp. 135°.

---

[1]) Ber. 31, 754.

Der aus α-m-Dimethylphenmorpholin dargestellte Farbstoff wurde aus Aceton in dunkelroten Krystallen erhalten, die bei 195° schmelzen. Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol und färbt tannierte Baumwolle rot.

0,1126 g gaben 0,0450 g AgBr.

	Ber. für $C_{28}H_{29}O_2N_2Br$:	Gef.:
Br	17,04	17,01 %

39. Farbstoff aus p-Chlor-α-methylphenmorpholin und Bromcyanpyridin.

Wie erwähnt, entsteht das p-Chlor-α-methylphenmorpholin als Nebenprodukt bei der Darstellung von α-Methylphenmorpholin. Der daraus hergestellte Farbstoff krystallisiert aus Eisessig in roten Prismen vom Smp. 241°. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, und muß beim Färben in Alkohol gelöst der stark essigsauren Flotte in kleinen Teilen zugefügt werden. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist rot.

I. 0,1397 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 747 mm.
II. 0,1695 g gaben 0,1590 g Halogensilber.

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_2N_2Cl_2Br$:	Gef.:
N	5,50	5,65 %
Br	15,67	15,80 „
Cl	13,90	14,02 „ .

40. Farbstoff aus Tetrahydrochinoxalin.

Zur Reinigung wurde der Farbstoff wiederholt in Alkohol gelöst, in Wasser eingerührt und durch Salzsäure und Kochsalz gefällt. Er zeigt grüne Oberflächenfarbe. In Alkohol ist er ziemlich leicht löslich, in Wasser leichter als die übrigen Farbstoffe. Er sintert bei 135°. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist violett; beim Betupfen mit Salzsäure geht sie in Rot über.

0,1288 g gaben 16,8 ccm N bei 20° und 751 ccm.

	Ber. für $C_{21}H_{23}N_4Cl_1H_2O$:	Gef.:
N	14,59	14,94 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

115. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen;

von

R. Stollé.

XXVI. Abhandlung: Über die Einwirkung von Chlor auf Benzalazin und Benzalbenzhydrazid.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibenzhydrazid,

$$C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + 2\,PCl_5$$
$$= C_6H_5C\overset{N\,.\,N}{\underset{Cl\;Cl}{\diagdown\!\diagup}}CC_6H_5 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl\,,$$

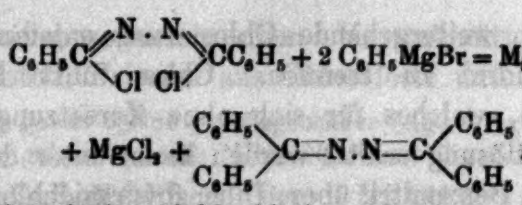
wird Dibenzhydrazidchlorid [1]) gewonnen. Der Versuch, dasselbe aus Benzalazin zu gewinnen, führte zu einer wohl noch einfacheren Darstellungsweise, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5CH\overset{N\,.\,N}{\diagdown\!\diagup}CHC_6H_5 + 2\,Cl_2 = 2\,HCl$$
$$+\,C_6H_5C\overset{N\,.\,N}{\underset{Cl\;Cl}{\diagdown\!\diagup}}CC_6H_5\,.$$

20 g Benzalazin wurden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ohne Kühlung mit Chlor in raschem Strom, wobei deutlich Erwärmung eintrat, zwei bis drei Stunden lang behandelt. Die beim Einleiten von Chlor vorübergehend entstehende Ausscheidung besteht im wesentlichen aus salzsaurem Benzalazin. Die Lösung wurde nach und nach eingedunstet, wobei sich Dibenzhydrazidchlorid krystallinisch abschied. Auch die letzten Anteile stellten ein durch einmaliges Umkrystallisieren aus Äther rein zu erhaltendes Produkt dar.

Dibenzhydrazidchlorid eignet sich auch zur Umsetzung mit organischen Halogenmagnesiumverbindungen. Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht Diphenylketazin,

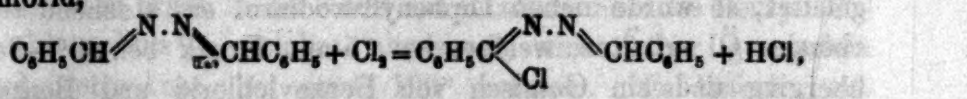
[1]) Dies. Journ. [2] 73, 288 (1906)



3 g Dibenzhydrazidchlorid, in 100 ccm trockenem Benzol gelöst, wurden mit der aus 5 g Brombenzol bereiteten ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung gemischt. Der nach dem Abdunsten der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wurde eine Stunde lang im Luftbad auf 110°—120° erhitzt, nach dem Erhalten mit eiskaltem Wasser, Salzsäure und Benzol behandelt. Die benzolische Lösung lieferte beim Einengen Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Diphenylketazin darstellten.

Dibenzhydrazidchlorid ist beim Erhitzen auf 250° beständig und wird auch bei mehrstündigem Kochen in Tetrachlorkohlenstofflösung im Chlorstrom nicht verändert.

Wurde andererseits Benzalazin in Tetrachlorkohlenstofflösung in der Siedehitze mit einem langsamen Chlorstrom eine bestimmte Zeit lang behandelt, so wurde Benzalbenzhydrazidchlorid,



gewonnen.

Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand im Vakuum bei 100° von Benzonitril befreit. Dieser erstarrte dann beim Erkalten und wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Die so gewonnenen farblosen Prismen schmolzen bei 56°.

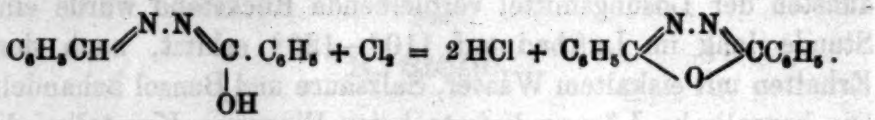
0,2142 g gaben 21,6 ccm N bei 14° und 743 mm.
0,1555 g gaben 0,0901 g AgCl.
0,1200 g gaben 0,0699 g AgCl.

$C_{14}H_{11}N_2Cl$	Ber.:	N 11,54	Cl	—	14,63 %
	Gef.:	N 11,54	Cl	14,34	14,42 „ .

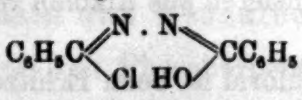
Silbernitrat zersetzt Benzalbenzhydrazidchlorid in alkoholischer Lösung unter Bildung von Chlorsilber und Benzalbenzhydrazid. Das letztere entsteht ebenso beim Erwärmen mit Sodalösung.

Benzalbenzhydrazidchlorid entsteht zunächst auch beim Einleiten von Chlor in die nicht erwärmte Lösung von Benzalazin, ist aber dann schwieriger von noch unverändertem Benzal-

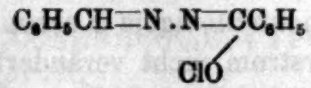
azin und durch weitergehende Chlorierung entstandenem Dibenzhydrazidchlorid zu trennen. Chlor führt Benzalbenzhydrazidchlorid, welches für sich ohne Zersetzung in Tetrachlorkohlenstofflösung erhitzt werden kann, unter den gleichen Bedingungen in Benzonitril über; Dibenzhydrazidchlorid entsteht dabei nur in geringer Menge. Chlor wirkt auf Benzalbenzhydrazid in Tetrachlorkohlenstoff bei Eiskühlung unter Bildung von Diphenylfurodiazol ein:



Sowohl die Verbindung:



wie die folgende:



kämen als unbeständige Zwischenprodukte in Frage.

Wurde Chlor durch eine siedende Lösung bzw. Aufschlämmung von Benzalbenzhydrazid in Tetrachlorkohlenstoff geleitet, so wurde neben Diphenylfurodiazol ein stechend riechendes Öl erhalten, welches bei 15 mm Druck bei 80°—84° überging und ein Gemisch von Benzoylchlorid und Benzalchlorid darstellte. Eine Probe wurde durch Kochen mit wäßriger Pottaschelösung am Rückflußkühler verseift, dann mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzaldehyd leicht nach Auffangen in Hydrazinsulfatlösung als Benzalazin nachgewiesen werden konnte. Beim Ansäuern der rückständigen Flüssigkeit schieden sich reichliche Mengen Benzoesäure ab. Benzoylchlorid ließ sich andererseits auch durch Schütteln mit Anilin als Benzanilid nachweisen.

Wurde der Tetrachlorkohlenstofflösung des Benzalbenzhydrazids Jod zugesetzt und Chlor ohne äußere Wärmezufuhr eingeleitet, so schied sich beim Erkalten ein bei etwa 128° schmelzender gelber Körper ab, der beim Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff einen ebenfalls gelb gefärbten Körper vom Smp. 151° lieferte. Dieser letztere erwies sich als das Chlorojodid des Diphenylfurodiazols und konnte dann leicht durch Einwirkung von Chlor auf Diphenylfurodiazol in Gegen-

wart von Jod gewonnen werden. Krystallblättchen aus Tetrachlorkohlenstoff, Prismen aus Chloroform und Benzol.

0,2452 g gaben 0,2384 g Halogensilber (AgJ + AgCl; ber. 0,2415 g).
0,3595 g gaben 24,3 ccm N bei 20,5° und 754 mm.

$C_{14}H_{10}N_2OJCl$. Ber.: N 7,28%
Gef.: N 7,61 „ .

Diphenylfurodiazolchlorojodid scheidet aus Jodkaliumlösung Jod ab, wird durch Wasser in der Kälte wenig angegriffen, während beim Kochen Joddämpfe entweichen, läßt sich nicht ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren. Der bei etwa 128° schmelzende Körper wurde auch erhalten, wenn 5 g Benzalbenzhydrazid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 1 g Jod $^3/_4$ Stunde lang in einem langsamen Chlorstrom zum Sieden erhitzt wurden. Er scheint nicht rohes Diphenylfurodiazolchlorojodid darzustellen, da der Schmelpunkt einer mit diesem gemengten Probe sinkt, vielmehr beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff in Diphenylfurodiazolchlorojodid überzugehen.

Eine bei dieser Gelegenheit unternommene Feststellung der Wirkung von Chlor auf Benzylidenanilin in Tetrachlorkohlenstoff ergab in der Kälte das salzsaure Salz des Benzyliden-p-chloranilins[1]), welches abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet, bei etwa 190° schmolz. Es lieferte, mit Natriumbicarbonat und Äther geschüttelt, Benzyliden-p-chloranilin, wurde andererseits schon beim Lösen in Wasser in Benzaldehyd (als Benzalazin nachgewiesen) und p-Chloranilin (Mischschmelzpunkt) zerlegt, ein Zerfall, der sich nach A. Hantzsch und O. Schwab schon an feuchter Luft vollzieht.

Die Einwirkung von Brom und Jod in der Hitze auf Benzalazin soll noch untersucht werden.

Die Erwartung, daß Tetrabrombenzalazin[2]) sich beim Aufbewahren im Kaliexsiccator im Sinne der Gleichung

$C_6H_5CHBrNBr \cdot NBrCHBrC_6H_5 = C_6H_5CBr{=}N \cdot N{=}CBrC_6H_5 + 2\,HBr$,

also unter Bildung von Dibenzhydrazidbromid zersetzen würde, hat sich nicht bestätigt. 45 g Tetrabrombenzalazin hatten nach mehrmonatigem Stehen über Kali, wobei schon nach etwa einem Monat keine weitere Gewichtsabnahme festzustellen war,

[1]) Ber. 34, 829 (1901). [2]) Dies. Journ. 58, 385 (1898).

15 g verloren, also etwa die Hälfte Brom abgegeben, zum Teil als solches, zum Teil als Bromwasserstoff, wie die Untersuchung des Kalis ergab. Das gelbrote, pulverig trockene, kaum mehr riechende Produkt konnte durch Krystallisation nicht recht in seine Bestandteile zerlegt werden, da eine Probe ergab, daß in der Wärme an das Lösungsmittel Brom und Bromwasserstoff abgegeben wurden. Ein Teil wurde dann mit Sodalösung behandelt, worauf Benzylidenamidodiphenylpyrrodiazol[1]) und Benzalazin herausgearbeitet werden konnten.

Da unter den Zersetzungs-Produkten des Tetrabrombenzalazins HBr-Benzalazin[2]), bei Zutritt von Feuchtigkeit auch HBr-Diphenylfurodiazol zu suchen waren, wurden diese Verbindungen hergestellt.

Die beim Einleiten von Bromwasserstoff in die ätherische Lösung von Benzalazin entstehende Abscheidung wurde abgesaugt und getrocknet. Schwach gelb gefärbtes Pulver, aus kleinen Krystallblättchen bestehend. Smp. 165°.

I. 0,3587 g verbrauchten zur Neutralisation 12,6 ccm n/10-KOH.
II. 0,2764 g verbrauchten zur Neutralisation 9,5 ccm n/10-KOH.
III. 0,3309 g verbrauchten zur Neutralisation 11,6 ccm n/10-KOH.

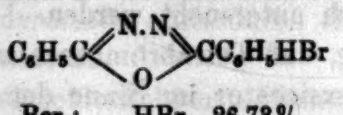
$C_6H_5CH{=}N.N{=}CHC_6H_5HBr$.

Ber.: HBr 28,02%.
Gef.: HBr I. 28,4 II. 27,84 III. 28,48 %.

Bromwasserstoffsaures Benzalazin reagiert stark sauer.

Bromwasserstoffsaures Diphenylfurodiazol wurde aus der benzolischen Lösung des Furodiazols durch Bromwasserstoff ausgefällt, abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet. Weißes Pulver von stark saurer Reaktion. Smp. 200°.

I. 0,4141 g verbrauchten zur Neutralisation 15,2 ccm n/10-KOH.
II. 0,7738 g verbrauchten zur Neutralisation 25,4 ccm n/10-KOH.



Ber.: HBr 26,73%.
Gef.: HBr I. 26,53 II. 26,59%.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 17. März 1912.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. 71, 30 (1905).

[2]) Doppelbromwasserstoffbenzalazin haben Th. Curtius u. Quedenfeld (dies. Journ. 58, 388 [1898]) bei der Einwirkung von Aceton auf Tetrabrombenzalazin erhalten.

Zur Geschichte der Alchemie;

von

Eilhard Wiedemann.

In einem früheren Aufsatze (dies. Journ. 76, 65 [1907]) habe ich die Ansichten verschiedener arabischer Gelehrten über die Frage der Metallverwandlung darzustellen versucht. Nach dem damals zugänglichen Material ergab sich, daß Ibn Sînâ (Avicenna) die Metallverwandlung aus philosophischen Gründen ablehnte. Daß derselbe in seinen späteren Jahren die Metallverwandlung als möglich anerkannte, ergibt sich aus der unten mitgeteilten Stelle. Ich habe sie in einer Handschrift des India Office in London (Katalog von Loth Nr. 1043, S. 208a) gefunden. Die Handschrift enthält eine 1722 angefertigte Sammlung längerer und kürzerer Aufsätze, welch letztere als nützliche Bemerkungen bezeichnet sind.

Die Stelle lautet: „Die Chemiker und einige Gelehrte behaupten, daß die erwähnten Körper (die Metalle) nur verschieden abgestufte Gattungen (Sanf) einer Art (Nau') sind und daß das Gold gleichsam der gesunde Mensch ist und den anderen Körpern der kranke Mensch entspricht[1]) und daß deren Heilmittel das Elixir ist. Einige Gelehrte behaupten, daß die hämmerbaren Metalle abgestufte Arten sind, die zu einer Gruppe (Gins) gehören, und daß die Umwandlung einer Gattung (Nau') in eine andere unmöglich ist. Einige Philosophen behaupten, daß, wenn man die Metalle auch mit Sicherheit verschiedenen Gattungen zuweisen muß, dadurch doch nicht die Unmöglichkeit einer Umwandlung bedingt ist. So sah ich mit eigenen Augen, daß ein Dattelkern zu einem Skorpion wurde."

Nachdem Ibn Sînâ in der Schifâ[2]) die Kimijâ zu wider-

---

[1]) Dies ist ein sehr viel benutzter Vergleich.

[2]) In dem metaphysischen Teil der Schifâ von Ibn Sînâ findet sich nach der trefflichen Übersetzung von M. Horten (S. 151) folgende Stelle:

„Betreffs der Qualität lehren einige Physiker (im aristotelischen

legen unternommen hatte, schrieb er (später) über ihre Richtigkeit eine Abhandlung unter dem Titel „Haqâiq al Ischtihâr“ (Die Wahrheiten des Bekanntwerdens).

Möglich, daß Avicenna von dem occidentalen Mittelalter auf Grund seiner späteren Ansicht zu den Alchemisten gerechnet wurde.

Zusatz: In dem obigen ist das Wort Gasd mit Körper übersetzt worden; es wird vielfach für Metall benützt, so sind unter al Gasd in den Mafâtîk al 'Ulûm die Metalle aufgezählt.

Zwischen Stoff (Madda, Hajûla, 'Unsur) und Körper, der aus den einfachen Stoffen, d. h. Elementen zusammengesetzt ist, wird immer ein großer Unterschied gemacht. Das Wesen beider gilt als ganz verschieden. Gasm (Körper) ist Leib, der von einer Seele belebt wird, Gasd der zusammengesetzte Körper. Häufig werden beide jedoch auch durcheinander gebracht, so heißen die Himmelskörper, die geometrischen Körper und andere Gasd.

Sinn), daß sie überhaupt nicht wie ein Inhaerens in einem Subjekte sein kann. Sie lehren vielmehr, daß die Farbe in sich selbst eine Substanz sei, ebenso der Geschmack und der Geruch, und daß durch diese Qualität die sinnlich wahrnehmbaren Substanzen ihr Bestehen erhalten.

Die meisten Anhänger der Geheimwissenschaften hängen dieser Lehre an (als Alchemisten lehren sie, daß die Substanzen aller Körper wesensgleich seien und sich nur durch die Qualitäten unterscheiden. Durch Entfernung der einen Qualität und Einführung der anderen können also die Substanzen, z. B. Silber in Gold, verwandelt werden). Was nun die Schwierigkeiten betreffs der Substanzialität der Qualitäten angeht, so ist es das Richtige, dieselbe in der Naturwissenschaft vorzubringen. Wir haben dieses auch bereits getan.“

Ähnliches findet sich a. a. O. S. 206. Andere hierher gehörige Betrachtungen stehen nach Horten in der Physik und Logik unseres Gelehrten.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

116. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine;

von

Theodor Curtius.

(Zweite Fortsetzung und Schluß.)[1])

Reduktion von o- und m-Oxybenzaldazin in alkalischer Lösung

(nach Versuchen von Herrn Gustav Küppers).[2])

In gleicher Weise, wie beim o- und m-Chlorbenzaldazin[3]), werden auch bei der Reduktion von o- und m-Oxybenzaldazin mit Natriumamalgam direkt vier Wasserstoffatome addiert unter Bildung der entsprechenden symm. Oxydibenzylhydrazine, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OH$; letztere werden aus den zunächst entstehenden Natriumsalzen, $NaO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.ONa$, mittels Kohlensäure abgeschieden. Das in Alkohol leicht lösliche m-Oxybenzaldazin wird zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung reduziert; beim Einleiten von Kohlensäure scheidet sich dann freies m-Oxydibenzylhydrazin aus, während das gebildete Natriumcarbonat in Lösung bleibt. o-Oxybenzaldazin (Salazin) ist in Alkohol äußerst schwer löslich, geht aber bei der Behandlung mit Natriumamalgam in absolutem Alkohol zunächst in das leicht lösliche Salazinnatrium[4]) über; nach beendigter Reduktion wird durch Kohlensäure in absolutem Alkohol unlösliches Natriumcarbonat ausgefällt und aus dem Filtrat durch Einengen das in Alkohol leicht lösliche o-Oxydibenzylhydrazin gewonnen.

---

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen, dies. Journ. [2] 85, 37, 137 (1912).

[2]) Vgl. Gustav Küppers, „Über die Reduktion von m- und o-Oxybenzaldazin in alkalischer Lösung". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning.

[3]) Ber. 34, 847 (1901); dies. Journ. [2] 85, 176 (1912).

[4]) Siehe unten S. 406.

Die so erhaltenen Oxydibenzylhydrazine sind an der Luft monatelang unverändert haltbar und spalten auch bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure kein Hydrazinsalz ab; ihre salzsauren Salze sind in Wasser leicht löslich und enthalten im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Chlorhydraten symm. Dibenzylhydrazine auf ein Mol. Base zwei Mol. Chlorwasserstoff.

Mit Essigsäureanhydrid liefern beide Oxydibenzylhydrazine zunächst Diacetylverbindungen (Austausch der Imidwasserstoffatome), die bei weiterer Einwirkung in Tetraacetylderivate (Austausch der Imid- und Hydroxylwasserstoffatome) übergehen; erstere, $HO.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4.OH$, sind als Phenole in Natronlauge löslich, letztere, $CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N(CO.CH_3).CH_2.C_6H_4.O.CO.CH_3$, dagegen sind als Phenolester in Alkalien unlöslich.

Die mit salpetriger Säure entstehenden Dinitrosohydrazine, von denen aber nur die o-Verbindung in reinem Zustand gewonnen wurde, werden durch Kochen der alkoholischen Lösung in die erwarteten Nitrosohydrazone, $HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.OH$, übergeführt. Diese sollten bei der Hydrolyse die zugehörigen Oxybenzylhydrazine, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, liefern. In der Tat spalten die Nitrosohydrazone beim Kochen mit verdünnter Salzsäure salpetrige Säure und o- bzw. m-Oxybenzaldehyd ab, dagegen gelang es hierbei nicht, die entsprechenden Oxybenzylhydrazine zu fassen.

Symm. o-Oxydibenzylhydrazin, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OH$.

15 g o-Oxybenzaldazin (Salazin)[1]) werden in einem Literkolben mit 500 g absolutem Alkohol versetzt und 500 g 4 prozent. Natriumamalgam (mehr als das dreifache der berechneten Menge) zugegeben. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6 Stunden lang zu lebhaftem Sieden erhitzt; die vorher tiefgelbe Lösung ist darnach völlig entfärbt. Der Kolbeninhalt ist dabei einige Male umzuschütteln, um Teile des Salazins, die sich zwischen dem Amalgam festsetzen, daraus zu befreien. Man filtriert heiß

[1]) Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 48 (1889).

vom Quecksilber und unverbrauchten Amalgam ab und leitet sofort in das noch warme Filtrat trockene Kohlensäure ein; nach $2^1/_2$ bis 3 Stunden ist alles Natron als Carbonat ausgefällt.

Unterläßt man das sofortige Einleiten der Kohlensäure, so färbt sich die Reduktionsflüssigkeit jedesmal beim Erkalten nach einiger Zeit gelb, beim Stehen über Nacht sogar tiefrot. Nach der Fällung des kohlensauren Natrons färbt sich dagegen die überstehende Lösung nicht mehr. Worauf diese auffallende Färbung beruht, ist nicht erkannt worden.

Das Filtrat vom kohlensauren Natron wird im Vakuum bei 30°–35° zur Trockne gebracht. Der so erhaltene krystallinische, schwach gelb gefärbte Rückstand wird in 60 ccm warmem Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung filtriert und das Filtrat mit 120 ccm heißem Wasser versetzt; beim Erkalten scheidet sich o-Oxydibenzylhydrazin in schönen, weißen Blättchen aus, die bei 117° schmelzen. Ausbeute: bis zu 11 g, entsprechend 72%.

0,0956 g gaben 0,2401 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
0,1518 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (244):	Gef.:
C	68,85	68,49 %
H	6,56	6,74 „
N	11,48	11,61 „ .

o-Oxydibenzylhydrazin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Nur die ganz reine Base ist unverändert haltbar und in verdünnter Essigsäure löslich, die unreine färbt sich nach einiger Zeit gelb und löst sich dann nicht mehr völlig in verdünnter Essigsäure.

Die Substanz ist auch bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure beständig; eine Abspaltung von Hydrazinsalz tritt hierbei nicht ein.

Symm. o-Oxydibenzylhydrazinbichlorid, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OH$, 2 HCl.

Reines o-Oxydibenzylhydrazin wird in wasserfreiem Äther gelöst und unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet.

Nach kurzer Zeit fällt ein schneeweißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet wird. Feine Nadeln, die bei 143° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1595 g gaben 12,9 ccm N bei 18° und 741 mm.
0,2497 g gaben nach Carius 0,2228 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2N_2Cl_2$ (317):	Gef.:
N	8,83	9,10 %
Cl	22,40	22,07 „ .

Symm. o-Oxydibenzyldiacetylhydrazin, $HO.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.OH$.

2 g o-Oxydibenzylhydrazin werden in 1,7 g Essigsäureanhydrid (2 Mol.) gelöst. Die Lösung erwärmt sich dabei spontan. Nach zweistündigem, gelindem Erhitzen auf dem Wasserbad ist sie fast ganz zu einer weißen Masse erstarrt. Diese wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, weiße Blättchen, die bei 178°—179° schmelzen und in Natronlauge löslich sind.

0,1632 g gaben 12,6 ccm N bei 20° und 747 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328):	Gef.:
N	8,54	8,68 %.

Symm. o-Oxydibenzyldiacetylhydrazindiacetylester, $C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O)\ CH_2.C_6H_4.O_2C_2H_3$.

Man erhitzt o-Oxydibenzylhydrazin mit etwas mehr als 4 Mol. Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade und entfernt dann das unverbrauchte Anhydrid durch Eindampfen mit Alkohol. Der etwas gelblich gefärbte Rückstand wird in Wasser gegossen und der so entstehende weiße Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. F.P. 107°. Unlöslich in Natronlauge.

0,1028 g gaben 0,2412 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.
0,1500 g gaben 9,4 ccm N bei 24° und 745 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{24}O_6N_2$ (412):	Gef.:
C	64,08	63,99 %
H	5,82	6,05 „
N	6,80	6,88 „ .

Symm. o-Oxydibenzyldinitrosohydrazin, $HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_4.OH$.

18 g reines o-Oxydibenzylhydrazin werden in wenig Essigsäure gelöst und 400 ccm Wasser hinzugefügt. Hierbei tritt, wenn die Base nicht ganz rein ist, jedesmal eine schwache Trübung ein; durch längeres Schütteln wird die Flüssigkeit aber wieder klar, indem sich an den Wänden des Gefäßes geringe Mengen eines braunen Öls absetzen. In die filtrierte Lösung läßt man alsdann unter Kühlung mit Eis ganz langsam eine wäßrige Lösung von 16 g Natriumnitrit zufließen. Die Mischung trübt sich sofort milchig; nach einer Stunde hat sich auf dem Boden des Gefäßes ein gelbbrauner, krystallinischer Körper abgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit gelb durchsichtig ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Ausbeute: 21 g (berechnet 22,2 g). Die Substanz läßt sich nicht ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren. Die Analyse des Rohproduktes ergab aber mit Sicherheit, daß das Dinitrosohydrazin vorlag.

0,1988 g gaben 32,2 ccm N bei 21° und 753 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4N_4$ (302):	Gef.:
N	18,54	18,27%

Die Substanz entwickelt beim Aufbewahren an der Luft salpetrige Säure. Beim Erhitzen bräunt sie sich bei 80° und schmilzt dann bei 90° unter stürmischer Gasentwicklung.

o-Oxybenzal-o-oxybenzylnitrosohydrazon, $HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.OH$.

20 g o-Oxydibenzyldinitrosohydrazin werden mit 30 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Unter Entwicklung roter Dämpfe geht die Substanz mit tiefroter Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich prächtige, braunrote Krystalle aus, die beim Verreiben ein fast weißes Pulver geben und bei 132° schmelzen. Die Mutterlauge liefert nach längerem Stehen hellbroncegelbe, feine Nadeln, welche bei 145° schmelzen und analysenrein sind.

0,1000 g gaben 0,2264 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,1570 g gaben 21,7 ccm N bei 21° und 745 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (271):	Gef.:
C	61,99	61,74 %
H	4,80	4,67 „
N	15,50	15,42 „ .

Das Nitrosohydrazon ist in heißem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

Einwirkung von Salzsäure: 7 g reines Nitrosohydrazon wurden mit 150 ccm Wasser versetzt und konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Beim Kochen löste sich die Substanz unter Entwicklung von salpetriger Säure mit braungelber Farbe auf. Der abgespaltene o-Oxybenzaldehyd wurde durch einstündiges Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und in dem Destillat mit Hydrazinsulfat nachgewiesen. Im Destillationskolben schieden sich beträchtliche Mengen eines dunkelbraunen Öles ab, welches nach dem Erkalten fest wurde, während aus der darüber befindlichen trüben Flüssigkeit bei längerem Stehen weitere Mengen des braunen Körpers sich absetzten. Es wurde vergeblich versucht, letzteren durch Kochen mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle zu reinigen. Das Filtrat von diesem braunen Körper, welches gelb gefärbt war, wurde alsdann im Vakuum bei 30°—40° vorsichtig eingedampft. Es hinterblieb ein öliger, nicht erstarrender Rückstand. Die verdünnte, wäßrige Lösung desselben gab, mit Nitrit versetzt, einen braunroten Niederschlag. Letzterer zeigte die Liebermannsche Reaktion und war in Äther teilweise mit tiefbrauner Farbe löslich. Aus dieser Lösung wurde aber beim Verdunsten nur ein brauner Lack erhalten. Der in Äther schwer lösliche Anteil wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und daraus durch Wasser in hellbraunen Flocken wieder gefällt. Diese Substanzen wurden noch nicht näher untersucht.

m-Oxybenzaldazin,
$HO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OH.$

Roher m-Oxybenzaldehyd, der seitens der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde, wurde in Portionen von 50—70 g aus einem Säbelkolben im Vakuum destilliert. Unter 17 mm Druck ging der Aldehyd bei 168°

als hellgelbe Flüssigkeit über. Das erstarrte Destillat zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den angegebenen F. P. 104°.[1]) m-Oxybenzaldehyd wurde längere Zeit mit Wasserdampf destilliert; das wäßrige Destillat gab beim Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung keine Spur des in Wasser unlöslichen m-Oxybenzaldazins. Der Aldehyd ist also mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

50 g reiner m-Oxybenzaldehyd werden in ziemlich viel heißem Wasser gelöst und die 70°—80° warme Flüssigkeit zu einer Lösung von 27 g Hydrazinsulfat in ca. $1^1/_2$ l Wasser allmählich unter beständigem Schütteln zugegeben. Das Aldazin scheidet sich sofort als gelber, flockiger Niederschlag aus. Die Kondensation muß in der noch warmen Flüssigkeit vor sich gehen, da der zugesetzte Aldehyd sonst wieder fest wird. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser zur Entfernung etwa nicht in Reaktion getretenen Aldehyds ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. m-Oxybenzaldazin bildet kleine, mattgelbe Nädelchen, die bei 205° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. In Wasser ist es vollständig unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. In Natronlauge löst es sich mit tief goldgelber Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigt.

0,1986 g gaben 0,5081 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.
0,1267 g gaben 13,4 ccm N bei 22° und 746 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240):	Gef.:
C	70,00	69,77 %
H	5,00	5,33 „
N	11,67	11,75 „ .

m-Oxybenzaldazin wurde inzwischen von Franzen und Eichler[2]) kurz beschrieben.

Symm. m-Oxydibenzylhydrazin, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OH$.

30 g reines m-Oxybenzaldazin werden in 300 ccm 95prozent. Alkohol in einem Literkolben gelöst und die Lösung nach und nach mit 400 g 4prozent. Natriumamalgam versetzt. Das Gemisch wird alsdann auf dem Wasserbade während drei bis vier

[1]) Tiemann und Ludwig, Ber. 15, 2046 (1882).
[2]) Dies. Journ. [2] 82, 247 (1910).

Stunden auf 60°—70° erwärmt und allmählich, um die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen, 400—500 ccm Wasser zugefügt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit ist schließlich fast farblos. Nach dem Erkalten wird von dem Quecksilber sowie etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Nach dreistündigem Einleiten hat sich auf dem Boden des Gefäßes ein weißer Niederschlag abgesetzt, welcher abgesaugt und mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man schwach hellgelb gefärbte Nädelchen, die bei 183° schmelzen. Die Ausbeute beträgt bis zu 24 g, entsprechend 79% der Theorie.

0,1940 g gaben 0,4900 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.
0,1233 g gaben 12,9 ccm N bei 21° und 732 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (244):	Gef.:
C	68,85	68,89 %
H	6,56	6,70 „
N	11,48	11,46 „ .

m-Oxydibenzylhydrazin ist in Wasser völlig unlöslich, ebenso in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform; in heißem 95prozent. Alkohol ist es mäßig löslich, leichter in absolutem, in kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Selbst nach tagelangem Stehen an der Luft erleidet es keine Veränderung.

Die Substanz spaltet auch bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure kein Hydrazin ab; beim Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb ein bei 147° schmelzender Rückstand, der sich als identisch erwies mit dem unten näher beschriebenen m-Oxydibenzylhydrazinbichlorid.

Symm. m-Oxydibenzylhydrazinbichlorid, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OH, 2\,HCl$.

Scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolutalkoholische Lösung reinen m-Oxydibenzylhydrazins unter Eiskühlung als feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird nach einigem Stehen abfiltriert, mit alkoholischer Salzsäure sowie mit trockenem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. F. P. 154°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1294 g gaben 10,7 ccm N bei 29° und 751 mm.
0,1436 g gaben nach Carius 0,1162 g AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_2N_2Cl_2$ (317):	Gef.:
N	8,83	8,91 %
Cl	22,40	20,02 „ .

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf symm. m-Oxydibenzylhydrazin.

m-Oxydibenzylhydrazin wurde in alkoholischer Lösung mit der für die Bildung eines Hydrotetrazons berechneten Menge Quecksilberoxyd versetzt und am Rückflußkühler zwei Stunden lang gekocht. Das gelbe Quecksilberoxyd färbte sich beim Erhitzen sofort schwarz. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat mit Wasser versetzt, wobei ein gelblich-weißer Körper ausfiel. Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 104° und war also m-Oxybenzaldehyd.

Ein zweiter Versuch, bei welchem nur eine Stunde lang auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt wurde, ergab teils unverändertes m-Oxydibenzylhydrazin, teils wieder m-Oxybenzaldehyd. Ein Zwischenprodukt konnte nicht erhalten werden.

Symm. m-Oxydibenzyldiacetylhydrazin, $HO.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.OH$.

Wird analog der o-Verbindung[1]) durch einstündiges, gelindes Erwärmen von 1 Mol. m-Oxydibenzylhydrazin mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid gewonnen und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, schneeweiße, in Natronlauge lösliche Krystalle. F. P. 209°.

I. 0,2405 g gaben 0,5792 g CO_2 und 0,1364 g H_2O.
0,1030 g gaben 8 ccm N bei 21° und 752 mm.
II. 0,1101 g gaben 8,6 ccm N bei 25° und 752 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328):	Gef.: I.	II.
C	65,85	65,68	— %
H	6,10	6,30	— „
N	8,54	8,75	8,62 „ .

Symm. m-Oxydibenzyldiacetylhydrazindiacetylester, $C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.O_2C_2H_3$.

Entsteht durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von m-Oxy-

[1]) S. oben S. 396.

dibenzylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. F.P. 132°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

0,1770 g gaben 11,2 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_6N_2$ (412):	Gef.:
N	6,80	7,12 %

m-Oxybenzal-m-oxybenzylnitrosohydrazon, $HO.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.OH$.

m-Oxydibenzylhydrazin wird in Essigsäure gelöst und 300—400 ccm Wasser hinzugefügt. Hierauf stellt man die Lösung in Eiswasser. Auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht sofort eine weiße Trübung, die sich nach und nach durch den ganzen Gefäßinhalt verbreitet. Man läßt die Flüssigkeit, ohne umzuschütteln, eine bis zwei Stunden lang ruhig stehen, filtriert den gebildeten voluminösen, gelblich-weißen Niederschlag ab und wäscht denselben mit viel Wasser aus. Das Rohprodukt wird behufs Umwandlung des Dinitrosohydrazins in das Nitrosohydrazon in wenig Alkohol gelöst und die rote Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei entweicht Stickstoffdioxyd, wie am Geruch deutlich erkennbar ist. Nach dem Erkalten scheidet sich ein noch bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser liefert, aus heißem Wasser umkrystallisiert, feine, weiße Nadeln von faseriger Struktur, die bei 112°—114° unter Zersetzung schmelzen.

0,1311 g gaben 0,2966 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.
0,1615 g gaben 22 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (271):	Gef.:
C	61,99	61,70 %
H	4,80	4,69 „
N	15,50	15,29 „

Die Substanz gibt mit Phenol und Schwefelsäure sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Einwirkung von Salzsäure: Mengen von 5—10 g obigen Nitrosohydrazons wurden mit 100—150 ccm Wasser und wenig verdünnter Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler zwei Stunden lang gekocht. Unter Entweichen roter Dämpfe färbte sich die Flüssigkeit gelb bis gelbrot. Da m-Oxybenzaldehyd mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, wurde

zur Entfernung des Aldehyds das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers einen öligen Rückstand, der stark den phenolartigen Geruch des Aldehyds besaß und in der Tat m-Oxybenzaldehyd enthielt. Die Menge des erhaltenen Aldehyds schien aber gering im Vergleich zu der des angewandten Nitrosohydrazons. Bei anderen Versuchen wurde darum die noch heiße Lösung öfters mit warmem Benzol ausgezogen; indessen lieferte auch die benzolische Lösung beim Eindampfen nur verhältnismäßig wenig Aldehyd.

Die mit Äther oder Benzol möglichst sorgfältig ausgeschüttelten Lösungen, welche gelb gefärbt waren, wurden im Vakuum unter 15 mm Druck bei 30°—35° eingedampft. Als die Flüssigkeit bis auf 50—70 ccm eingeengt war, schied sich an den Gefäßwänden ein hellbraunes Öl ab. Nach möglichst vollständigem Eindampfen blieb schließlich eine halbfeste Masse zurück, in welcher nur bei wenigen Versuchen geringe Mengen einer krystallinischen Verbindung zu erkennen waren. Das Produkt war in Wasser mit dunkelgelber Farbe leicht und vollständig löslich. Es gelang aber nicht, daraus das erwartete salzsaure m-Oxybenzylhydrazin zu isolieren. Mit salpetriger Säure gab die wäßrige Lösung des Produktes einen bräunlichen Niederschlag. Dieser braune Körper war zum Teil in schwach erwärmtem Wasser löslich; zu der wäßrigen Lösung wurde etwas m-Oxybenzaldehyd und ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure gegeben. Die erwartete Ausscheidung des ursprünglichen Nitrosohydrazons trat nicht ein.

Reduktion von Äthern der Oxybenzaldazine.

Äther von Oxybenzaldazinen, $RO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OR$, lassen sich in doppelter Weise gewinnen: Man kann entweder von fertigen Oxybenzaldazinen ausgehen und deren Natriumsalze mit Halogenalkylen umsetzen, oder man führt die Oxybenzaldehyde zunächst in ihre Alkyläther über und kondensiert letztere mit Hydrazin.

Auf dem ersten Wege wurden aus o-Oxybenzaldazin (Salazin) o-Methoxy-, o-Äthoxy- und o-Benzoxybenzaldazin dargestellt, z. B.:

$$NaO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.ONa \xrightarrow{2\,CH_3J}$$
Salazinnatrium
$$CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3$$
o-Methoxybenzaldazin.

Die so erhaltenen Äther des Salazins bilden gelbe, gut krystallisierende Substanzen, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die entsprechenden Äther des Salicylaldehyds und Hydrazinsalz zerfallen. Bei der Reduktion in saurer Lösung liefern o-Methoxy- und o-Äthoxybenzaldazin Äther des o-Oxydibenzylamins, $(RO.C_6H_4.CH_2)_2NH$, flüssige, im Vakuum unzersetzt destillierbare Basen, deren Salze mit Ausnahme der Platindoppelchloride nicht krystallisiert erhalten wurden.

o-Methoxybenzaldazin läßt sich in bequemerer Weise nach der zweiten Methode durch Methylierung von Salicylaldehyd mittels Dimethylsulfat und Schütteln des so erhaltenen o-Methoxybenzaldehyds mit Hydrazinsulfatlösung darstellen nach dem Schema:

$$2\,HO.C_6H_4.CHO \xrightarrow{(CH_3O)_2SO_2} 2\,CH_3O.C_6H_4.CHO$$
Salicylaldehyd — o-Methoxybenzaldehyd
$$\xrightarrow{N_2H_4,\,H_2SO_4} CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3$$
o-Methoxybenzaldazin.

Durch Reduktion in alkalischer Lösung wird o-Methoxybenzaldazin zunächst in das zugehörige Hydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3$, und weiter in das entsprechende symm. Dihydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, übergeführt. Ein gleiches Verhalten zeigen auch das isomere m- und p-Methoxybenzaldazin.

Die Schmelzpunkte der so entstehenden Verbindungen und ihrer Derivate steigen, wie bei den Azinen selbst, von der m- über die o- zur p-Reihe an; eine Ausnahme machen nur die Acetyl- und Benzoylverbindungen der o-Reihe, die merkwürdiger Weise höher schmelzen, als die entsprechenden p-Derivate. In gleichem Sinne, wie der Schmelzpunkt, ändert sich auch die Beständigkeit der isomeren Hydrazone und symm. Dihydrazine: Die m-Verbindungen sind beide flüssig und äußerst zersetzlich, in der o-Reihe ist das Hydrazon fest, aber wenig beständig, während das symm. Dihydrazin nur in Lösung und in Form von Derivaten erhalten wurde; im Gegensatze hierzu

sind die entsprechenden p-Verbindungen krystallinische Substanzen von großer Haltbarkeit.

Die aus den Hydrazonen durch Hydrolyse erhaltenen drei isomeren Methoxybenzylhydrazine, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, geben in freier Form, gleich anderen Benzylhydrazinen, leicht Stickstoff ab; bei der p-Verbindung wurde hierbei, wie bei Benzylhydrazin selbst[1]) und bei 2,4-Dimethylbenzylhydrazin[2]), die Bildung des zugehörigen Hydrazons beobachtet.

Bemerkenswert ist ferner das verschiedene Verhalten der drei Methoxybenzylazide, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_3$, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure: Die o- und p-Verbindung werden der Hauptsache nach zu Stickstoffwasserstoffsäure und den entsprechenden Alkoholen bzw. deren Zersetzungsprodukten verseift, während die m-Verbindung keinen Stickstoffwasserstoff abspaltet, sondern analog dem unsubstituierten Benzylazid[3]) in anderer Weise reagiert.

Bei der Umwandlung der symm. sekundären Hydrazine mittels salpetriger Säure in Nitrosohydrazone entstehen in der o- und m-Reihe in normaler Weise zunächst Dinitrosohydrazine, die indessen infolge ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande erhalten wurden; in der p-Reihe wurde ein weiteres, bei dieser Reaktion seither noch nicht beobachtetes Zwischenprodukt aufgefunden. Leitet man nämlich Stickstofftrioxyd in die ätherische Lösung von symm. p-Methoxydibenzylhydrazin ein, so scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag aus, der mit mehr Stickstofftrioxyd unter Bildung des Nitrosohydrazons wieder in Lösung geht; die so zunächst entstehende Verbindung wurde als das salpetrigsaure Salz der Base, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, HNO_2, erkannt.

Des weiteren sei ein merkwürdiges Nebenprodukt bei der Reduktion des o-Methoxybenzaldazins mit Natriumamalgam erwähnt. Dasselbe ist im Gegensatz zum normalen Hydrazon in Alkohol unlöslich und enthält den Analysen zufolge ein CH_2 weniger, als dieses; mit salpetriger Säure erhält man daraus eine Nitrosoverbindung, die sich von der des nor-

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 52 (1912). [2]) Ebenda, S. 143.
[3]) Curtius u. Darapsky, dies. Journ. [2] 63, 429 (1901).

malen Hydrazons gleichfalls durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Diese Substanz entsteht vornehmlich, aber immer nur in geringer Menge, bei der Reduktion in wäßrig-alkoholischer Lösung. Wahrscheinlich erleidet hierbei unter dem Einfluß des gebildeten Alkalis die eine Methoxylgruppe des normalen Hydrazons Verseifung. Von den beiden, nach dieser Annahme möglichen Formeln,

$$HO.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3$$

oder $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OH$,

kommt nur die erstere in Betracht, da die Verbindung mit Säuren o-Methoxybenzaldehyd abspaltet; das bei dieser Hydrolyse außerdem zu erwartende o-Oxybenzylhydrazin ließ sich freilich hierbei ebensowenig fassen, wie bei der früher beschriebenen Spaltung des o-Oxybenzal-o-oxybenzylnitrosohydrazons.[1])

Bei der Reduktion in saurer Lösung liefern m- und p-Methoxybenzaldazin, gleich dem o-Methoxybenzaldazin, die entsprechenden sekundären Amine, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$; aus m-Methoxybenzaldazin wird daneben in geringer Menge auch das primäre Amin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH_2$, erhalten. Von den beiden sekundären Aminen ist die m-Verbindung flüssig, die bereits auf anderem Wege[2]) dargestellte p-Verbindung dagegen fest; im Gegensatz zur o-Verbindung liefern beide Basen gut krystallisierte Salze, unter denen sich das salpetrigsaure Salz der m-Verbindung durch besondere Beständigkeit auszeichnet, indem dasselbe auch bei längerem Kochen mit Alkohol nicht in das zugehörige Nitrosamin übergeht.

Äther des o-Oxybenzaldazins und ihre Reduktion in saurer Lösung

(nach Versuchen von Herrn **Rudolf Glaser**).[3])

Salazinnatrium, $NaO.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.ONa$.

o-Oxybenzaldazin wird in Wasser aufgeschwemmt, mit

---

[1]) Siehe oben S. 398.

[2]) Cannizzaro, Ann Chem. 117, 242 (1861); Steinhart, Ann. Chem. 241, 333 (1887).

[3]) Rudolf Glaser, „Die Äther des o-Oxybenzaldazins". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

etwas Alkohol versetzt und so lange eine Lösung metallischen Natriums in 95 prozent. Alkohol zugegeben, bis alles Azin gelöst ist. Die dunkelgelbe Lösung wird im Wasserbade möglichst schnell eingedampft und das ausgeschiedene Salz abgesaugt.

Die Analyse des frisch bereiteten Rohproduktes gab nur annähernde Zahlen.

0,1277 g gaben 9,8 ccm N bei 23° und 761 mm.
0,0444 g gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0205 g Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2N_2Na_2$ (284):	Gef:
N	9,86	8,66 %.
Na	16,20	14,96 „ .

Salazinnatrium bildet rechtwinklig begrenzte, anisotrope Tafeln, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden können. Es ist gelb mit einem Stich ins Grünliche. Mit wenig Wasser liefert es eine klare, gelbe Lösung; auf Zusatz von mehr Wasser tritt Trübung ein infolge Abscheidung freien o-Oxybenzaldazins. In Alkohol ist das Salz leicht löslich; auch diese Lösung wird durch größeren Wasserzusatz getrübt. Färbt sich bei 180° tiefrot und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

o-Äthoxybenzaldazin,
$C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5$.

10 g o-Oxybenzaldazin wurden mit 50 prozent. Alkohol aufgeschwemmt und durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat in Lösung gebracht. In die schwach siedende gelbe Flüssigkeit wurde durch den Rückflußkühler etwas mehr als die berechnete Menge von 13 g Jodäthyl in kleinen Portionen eingetragen und das Gemisch 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung milchig, indem sich am Boden des Gefäßes ein rötliches Öl abschied, welches bereits in der Wärme erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde noch heiß abgegossen und der Krystallkuchen, zur Entfernung von etwa anhaftendem Jodnatrium, mit Wasser gewaschen.

Spätere Versuche zeigten, daß die Abscheidung dieses Öls von der Menge des angewandten Wassers abhängt. Ist in dem Lösungsmittel mehr Alkohol vorhanden, so wird kein Öl erhalten, sondern das Reaktionsprodukt bleibt gelöst und scheidet sich erst beim Erkalten krystallinisch ab.

o-Äthoxybenzaldazin ist in heißem Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in Nadeln vom F. P. 130°; in Wasser ist es ganz unlöslich. Die Verbindung wurde neuerdings auch von Pascal und Normand[1]) dargestellt, die den F. P. bei 131,6° fanden.

0,0877 g gaben 0,2343 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.
0,1867 g gaben 15,8 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296):	Gef.:
C	72,97	72,86 %
H	6,75	6,62 „
N	9,45	9,77 „ .

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Substanz leicht mit roter Farbe auf; der beim Eingießen dieser Lösung in viel Wasser erhaltene Niederschlag lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol nadelförmige, bei 130° schmelzende Krystalle der ursprünglichen Verbindung. Auch aus einer Lösung in kalter konzentrierter Salzsäure wurde auf Zusatz von Wasser die Substanz unverändert zurückerhalten.

Dagegen scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung salzsaures o-Äthoxybenzaldazin als rötlicher, krystallinischer Niederschlag aus. Das Salz schmilzt bei 146° und zerfällt schon beim Auflösen in Alkohol wieder in die Komponenten. Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser erwärmt, vom ausgeschiedenen Azin abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0,0777 g gaben 0,0347 g AgCl.

	Ber. für: $C_{18}H_{20}O_2N_2$, HCl (332,5):	Gef.:
Cl	10,68	11,05 %.

o-Methoxybenzaldazin,
$CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Wurde analog obigem Äthyläther aus 20 g o-Oxybenzaldazin und 23,6 g Jodmethyl dargestellt.

o-Methoxybenzaldazin krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln und ist in heißem Alkohol, sowie in Äther leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. F. P. 141°.

[1]) Bull. soc. chim. [4] 9, 1066 (1911).

0,2284 g gaben 22 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):	Gef.:
N	10,45	10,71 %.

Die Verbindung wurde auf anderem Wege, aus o-Methoxybenzaldehyd und Hydrazinsulfat, zuerst von Bouveault[1]) und später von Vorländer[2]) dargestellt; ersterer gibt den F. P. zu 141°, letzterer zu 143° an.

Salzsaures o-Methoxybenzaldazin, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung gewonnen, ist ein rotgelber, krystallinischer Körper vom F. P. 160°.

0,0962 g gaben 0,0435 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$, HCl (304,5):	Gef.:
Cl	11,66	11,19 %.

o-Benzoxybenzaldazin,

$C_6H_5CH_2O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_2C_6H_5$.

10 g o-Oxybenzaldazin und 10 g Benzylchlorid wurden in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Äthyl- und Methyläthers miteinander in Reaktion gebracht. Nach dem Eintragen des Benzylchlorids schied sich alsbald ein fester Körper aus. Dieser wurde nach zweistündigem Erhitzen abgesaugt.

o-Benzoxybenzaldazin ist in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlöslich, löst sich dagegen in Benzol, Eisessig und Amylalkohol. Aus Benzol krystallisiert es in kleinen, goldgelben Blättchen, die bei 150° schmelzen.

0,1245 g gaben 7,3 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_2N_2$ (420):	Gef.:
N	6,66	6,58 %.

Die Verbindung wurde neuerdings auch von Pascal und Normand[3]) beschrieben, die indessen den Schmelzpunkt beträchtlich höher, zu 157,7°, angeben.

Spaltung der Äther des Salazins durch Mineralsäuren.

10,3 g o-Äthoxybenzaldazin wurden in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Beim Abkochen destillierte ein Öl über, welches durch Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung 9,5 g o-Äthoxybenzaldazin zurücklieferte. Die Zerlegung nahm ungefähr zwei Stunden in Anspruch. Aus dem Rückstand krystal-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 945 (1897). [2]) Ber. 39, 807 (1906).
[3]) Bull. soc. chim. [4] 9, 1067 (1911).

lisierte beim Erkalten Hydrazinsulfat aus, das durch Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung gebracht wurde; letztere gab, mit Salicylaldehyd geschüttelt, 8 g Salazin. Die Kondensationsprodukte wurden durch den Schmelzpunkt charakterisiert.

Ber.:	Gef.:
10,3 g Äthylsalazin	9,5 g Äthylsalazin
8,3 g Salazin	8,0 g Salazin.

Ebenso glatt verlief die Spaltung des o-Methoxybenzaldazins. 7,4 g angewandte Substanz gaben 7 g Methylsalazin zurück und 6 g Salazin.

Ber.:	Gef.:
7,4 g Methylsalazin	7,0 g Methylsalazin
6,6 g Salazin	6,0 g Salazin.

o-Benzoxybenzaldazin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur schwierig zerlegt. Erst nach 24stündigem Erhitzen waren 10 g des Benzyläthers etwa zur Hälfte gespalten.

o-Äthoxydibenzylamin, $(C_2H_5O.C_6H_4.CH_2)_2NH$.

Eine Lösung von 10 g o-Äthoxybenzaldazin in 95prozent. Alkohol wurde mit 12 g Eisessig (der für 6 H berechneten Menge) versetzt und 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen, aber ohne besondere Kühlung zugefügt. Die Mischung wurde alsdann am Rückflußkühler drei Stunden lang zu gelindem Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde vom überschüssigen Zinkstaub in viel Wasser abgegossen, wobei ein reichlicher Niederschlag ausfiel. Dieser wurde durch verdünnte Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Hierbei schied sich nach der Wiederauflösung des zunächst gefällten Zinkhydroxyds ein dunkelrotes Öl ab, das dem Gemisch durch Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt.

Die rote salzsaure Lösung hinterließ beim Eindampfen salzsaures o-Äthoxydibenzylamin als braunrote, ölige Masse, die in Wasser leicht löslich war. Aus dieser Lösung schied sich mit Alkali die Base als Öl ab. Die Fällung wurde nochmals, wie oben beschrieben in das salzsaure Salz verwandelt. Verschiedene Krystallisationsversuche mit der Lösung dieses Salzes blieben indessen erfolglos.

Aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der bald ölig wird. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Salpetersäure, so fällt das

schwer lösliche salpetersaure Salz ebenfalls als Öl aus. Gleiches Verhalten zeigt das pikrinsaure Salz, das aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natriumpikrat gefällt wird.

Es wurde deshalb die Base selbst dargestellt. 10 g o-Äthoxybenzaldazin wurden, wie oben angegeben, reduziert, die ätherische Lösung über Ätzkali getrocknet und die Base nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 180° unter 20 mm Druck ging o-Äthoxydibenzylamin als hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl über.

0,2484 g gaben 0,6890 g CO_2 und 0,1801 g H_2O.
0,1067 g gaben 4,7 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{23}O_2N$ (285):	Gef.:
C	75,78	75,65 %
H	8,07	8,06 „
N	4,91	5,00 „ .

o-Äthoxydibenzylamin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

o-Äthoxydibenzylaminplatinchlorid fällt aus einer Lösung der reinen Base in verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid als rötlicher Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

0,0829 g hinterließen nach dem Glühen 0,0165 g Pt.

	Ber. für $(C_{18}H_{23}O_2N, HCl)_2PtCl_4$ (979,8):	Gef.:
Pt	19,88	19,90 %.

o-Methoxydibenzylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$.

Wurde durch Reduktion von o-Methoxybenzaldazin mit Zinkstaub und Eisessig in derselben Weise wie die Äthylverbindung gewonnen. Gleich dieser bildete das Rohprodukt ein dunkelrotes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Äther lösliches Öl. Unter einem Druck von 30 mm destillierte die reine Base bei 200° als hellgelbes Öl über von ähnlichem Geruch und Eigenschaften wie das o-Äthoxydibenzylamin.

0,0768 g gaben 3,5 ccm N bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_2N$ (257):	Gef.:
N	5,45	5,27 %.

Die Salze des o-Methoxydibenzylamins zeigten, gleich denen der Äthylverbindung, ölige Beschaffenheit; nur das Platinchloriddoppelsalz wurde in festem Zustande erhalten.

o-Methoxydibenzylaminplatinchlorid entsteht als rötlicher Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung reinen o-Methoxydibenzylamins in verdünnter Salzsäure und ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

0,0205 g hinterließen nach dem Glühen 0,0044 g Pt.

Ber. für $(C_{16}H_{19}O_2N, HCl)_2PtCl_4$ (923,8):		Gef.:
Pt	21,09	21,46 %.

Reduktion des o-Benzoxybenzaldazins.

o-Benzoxybenzaldazin ist in Alkohol unlöslich; es wurde deshalb in Benzol gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und nun, wie früher beschrieben, reduziert. Hierbei wurde eine geringe Menge eines öligen Körpers gewonnen, der nach längerem Stehen zu harzigen Blättchen erstarrte, die schon bei Handwärme wieder schmolzen. Dieselben waren löslich in Alkohol und Äther, sowie in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser Platinchlorid fällte aus der salzsauren Lösung einen gelben Niederschlag. Eine Platinbestimmung dieses Niederschlages ließ keinerlei Andeutung auf die Zusammensetzung des Salzes zu.

Reduktion des o-Methoxybenzaldazins in alkalischer Lösung

(nach Versuchen von Herrn Georg Detoros).[1])

o-Methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Salicylaldehyd wurde nach den Angaben von Baeyer und Villiger[2]) und Katschalowsky und v. Kostanecki[3]) mittels Dimethylsulfat in o-Methoxybenzaldehyd übergeführt und hieraus durch Schütteln mit einer heißen, wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat o-Methoxybenzaldazin gewonnen. Die Verbindung ist identisch mit dem nach dem vorigen[4]) aus Salazinnatrium und Jodmethyl bereiteten Methyläther des o-Oxybenzaldazins.

40 g o-Methoxybenzaldazin werden in 400 ccm 95prozent. Alkohol gelöst und mit 420 g $2^1/_2$prozent. Natriumamalgam

---

[1]) Vgl. Georg Detoros, „Über die Reduktion von o-Methoxybenzaldazin in alkalischer Lösung." Inaug.-Diss. Heidelberg 1907. Druck von K. Rössler.

[2]) Ber. 35, 3023 (1902). [3]) Ber. 37, 2347 (1904).

[4]) Vgl. oben S. 408.

drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfangs gelbe Flüssigkeit eine schwach gelbgrüne Farbe annimmt. Dann wird vom Quecksilber abfiltriert, das Filtrat mit dem anderthalbfachen Volum Wasser versetzt und mehrere Stunden lang in einer Kältemischung stehen gelassen. Der abgeschiedene Krystallkuchen wird abgesaugt, mit viel Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute: 27,8 g, entsprechend 69%. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiße, seidenglänzende Nadeln vom F. P. 76°. An der Luft büßen sie rasch ihren Glanz ein und verschmieren; im Vakuumexsiccator halten sie sich etwa einen Tag lang unverändert.

0,1232 g gaben 0,3195 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.
0,1106 g gaben 10,0 ccm N bei 14° und 752 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_2$ (270,2):	Gef.:
C	71,06	70,73%
H	6,71	6,67 „
N	10,37	10,47 „ .

Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

Acetyl-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

o-Methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon (Rohprodukt) wird in möglichst wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sofort reichliche Abscheidung von Krystallen stattfindet. Man dampft mehrmals mit absolutem Alkohol ein, läßt erkalten und krystallisiert die Masse aus heißem Alkohol um. Glänzende Prismen von rein weißer Farbe. F. P. 101°. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0,1748 g gaben 0,4422 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
0,2097 g gaben 15,0 ccm N bei 14° und 761 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312,2):	Gef.:
C	69,19	68,99%
H	6,45	6,43 „
N	8,98	8,39 „ .

Die Acetylverbindung ist an der Luft vollkommen beständig. Sie löst sich leicht in Alkohol, Ligroin, Benzol, schwerer in Äther; in Wasser ist sie unlöslich.

Benzoyl-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(C_7H_5O).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Scheidet sich auf allmählichen Zusatz der berechneten Menge Benzoylchlorid zu einer heißen Lösung des Hydrazons in möglichst wenig absolutem Alkohol in prachtvollen Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man glänzende, weiße Prismen vom F. P. 170°. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Äther.

0,2694 g gaben 0,7259 g CO_2 und 0,1388 g H_2O.
0,1578 g gaben 10,2 ccm N bei 16° und 761 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (374,2):	Gef.:
C	73,76	73,49%
H	5,92	5,76 „
N	7,49	7,51 „ .

Nitroso-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

5 g frisch bereitetes Hydrazon werden in Alkohol gelöst, eine konzentrierte wäßrige Lösung von 3 g Natriumnitrit zugefügt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach einigem Stehen versetzt man die Flüssigkeit mit ungefähr dem fünffachen Volum kaltem Wasser, worauf sich die Nitrosoverbindung allmählich krystallinisch abscheidet. Aus heißem Alkohol werden schöne, hellgelbe Nadeln vom F. P. 91° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

0,1384 g gaben 0,3234 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.
0,1176 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 766 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.:
C	64,18	63,73%
H	5,73	5,62 „
N	14,05	14,22 „ .

Salzsaures symm. o-Methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, HCl.

20 g o-Methoxybenzaldazin werden in alkoholischer Lösung 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler mit 440 g $2^1/_2$prozent. Natriumamalgam gekocht. Die vom Quecksilber abfiltrierte, hellgelbe Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Mischung gesteht nach

kurzer Zeit zu einem dicken Brei. Dieser wird abgesaugt, gut zusammengepreßt und im Vakuum über Kali getrocknet. Zur Trennung von beigemengtem Chlornatrium wird das Produkt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung scheidet sich salzsaures o-Methoxydibenzylhydrazin in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln ab, welche jedoch nach nochmaligem Umkrystallisieren und Waschen mit Äther weiß werden. F.P. 154°. Das reine Salz färbt sich beim Aufbewahren an der Luft erst nach langer Zeit gelb. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Ligroin und Benzol und unlöslich in Äther.

0,1244 g gaben 0,2852 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
0,1346 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 757 mm.
0,1638 g gaben 0,0778 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_2N_2Cl$ (308,6):	Gef.:
C	62,21	62,53 %
H	6,86	7,41 „
N	9,08	9,02 „
Cl	11,49	11,74 „ .

Symm. Diacetyl-o-methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.OCH_3)$.

3 g salzsaures o-Methoxydibenzylhydrazin werden in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Kalilauge versetzt. Man schüttelt kräftig um, gießt dann die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe einige Zeit mit Glaubersalz und versetzt die filtrierte Lösung mit 2 g Essigsäureanhydrid. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Eindampfen mit absolutem Alkohol erhält man eine gelbe, sirupdicke Masse, die beim Verreiben mit Äther erstarrt und danach, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystallkörner liefert vom F.P. 133° bis 134°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0,1751 g gaben 0,4371 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.
0,1272 g gaben 8,7 ccm N bei 15° und 766 mm.
II. 0,1514 g gaben 0,3756 g CO_2 und 0,0899 g H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4N_2$ (356,2):	Gef.: I.	II.
C	67,38	68,08	67,66 %
H	6,79	7,25	6,64 „
N	7,86	8,03	— „ .

Versuche zur Darstellung von symm. Dibenzoyl-o-methoxydibenzylhydrazin.

I. 3 g salzsaures o-Methoxydibenzylhydrazin wurden mit mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und überschüssige 30proz. Kalilauge allmählich hinzugefügt. Nach zweistündigem Erwärmen wurde die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Einengen der alkoholischen Lösung bildeten sich farblose Krystalle vom F. P. 170°, welche mit dem früher beschriebenen Benzoyl-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon identisch waren.

II. 2 g salzsaures Salz wurden mit 1 g Benzoylchlorid ohne Zusatz von Alkali längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Durch Ausziehen mit Alkohol wurde das Chlorhydrat unverändert zurückerhalten.

III. Aus 3 g salzsaurem Salz wurde, wie bei Darstellung der Diacetylverbindung, die Base in Freiheit gesetzt, zu der ätherischen Lösung eine konzentrierte alkoholische Lösung von 2 g Benzoesäureanhydrid zugefügt und die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die zurückbleibende gelbe Masse lieferte, mit Alkohol ausgezogen, die Benzoylverbindung des Hydrazons vom F. P. 170°, wie durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1764 g gaben 11,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Ber. für $C_{28}H_{22}O_2N_2$ (374,2):	Gef.:
N	7,49	7,51 %.

Versuch zur Darstellung von Dinitroso-o-methoxydibenzylhydrazin.

2 g salzsaures Salz wurden in wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt und so lange verdünnte Essigsäure zugegeben, bis salpetrige Säure bemerkbar ward. Es schied sich sofort an der Oberfläche ein gelber, klebriger Schaum ab, welcher sich durch Abkühlung noch vermehrte. Die erstarrte Masse ward abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt gelbe Nadeln vom F. P. 91° und den übrigen Eigenschaften des Nitroso-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazons.

0,1550 g gaben 18,2 ccm N bei 13° und 758 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.:
N	14,05	13,78 %.

Salzsaures o-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

14 g o-Methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon werden mit verdünnter Salzsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Wenn kein Aldehyd mehr übergeht, läßt man erkalten, filtriert das in geringer Menge ausgeschiedene Harz ab und dampft unter stark vermindertem Druck bei 30°—40° ein. Es hinterbleibt ein gelber, fester Körper, welcher von siedendem Alkohol zum Teil aufgenommen wird. Der alkoholische Auszug wird im Vakuumexsiccator nochmals zuerst über Schwefelsäure und dann über Kali zur Trockne gebracht. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gewinnt man weiße, glänzende Nadeln vom F.P. 123°—124°. Ausbeute bis zu 90%.

0,1240 g gaben 0,2316 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.
0,1295 g gaben 16,6 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,3028 g gaben 0,2318 g AgCl.

	Ber. für $C_8H_{13}ON_2Cl$ (188,5):	Gef.:
C	50,91	50,94 %
H	6,95	6,92 „
N	14,86	14,59 „
Cl	18,80	18,93 „ .

Salzsaures o-Methoxybenzylhydrazin ist ziemlich haltbar und äußerst leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; in Äther ist es unlöslich.

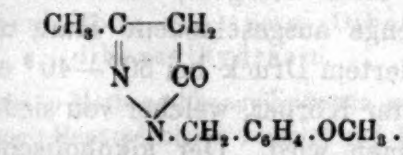
o-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

7,5 g salzsaures o-Methoxybenzylhydrazin werden mit zirka 25—30 ccm Äther übergossen und bei 0° mit 50 ccm eiskalter 30prozent. Natronlauge versetzt. Man gießt das Gemisch in einen Scheidetrichter, spült mit etwas Äther nach und schüttelt kräftig durch. Etwa abgeschiedenes Chlornatrium wird durch Zusatz von geringen Mengen Wasser in Lösung gebracht. Man äthert zwei- bis dreimal aus, schüttelt die ätherische Lösung ca. $^1/_4$ Stunde lang mit festem Stangenkali, um die Hauptmenge des Wassers zu entfernen, und läßt die filtrierte Flüssigkeit zum völligen Trocknen noch eine Stunde lang über frischem Kali unter Umschütteln stehen. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht die Base unter 14 mm Druck zwischen 145° bis 149° als farblose Flüssigkeit über.

0,2850 g frisch destillierte Substanz gaben 48,4 ccm N bei 30° und 756 mm.

	Ber. für $C_8H_{12}ON_2$ (152,1):	Gef.:
N	18,42	18,32 %.

1-o-Methoxybenzyl-3-methyl-5-pyrazolon,



2 g freies o-Methoxybenzylhydrazin werden mit 1,7 g Acetessigester gemischt, wobei Erwärmung eintritt. Man läßt 12 Stunden lang stehen und erhitzt dann eine halbe bis eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Durch Verreiben der Masse mit Äther wird ein rötliches Pulver erhalten. Dieses liefert, aus einem heißen Gemisch gleicher Volumina Ligroin und Benzol umkrystallisiert, zu Rosetten vereinigte Nädelchen vom F.P. 82°—84°. Die Krystalle besitzen einen Stich ins Rötliche. Sie sind spielend löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Benzol, schwer in Äther und Wasser und äußerst schwer in Ligroin.

0,1798 g gaben 20,4 ccm N bei 25° und 751 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (218,1):	Gef.:
N	12,85	12,50 %.

Das Pyrazolon löst sich in Alkalien auf. Die alkoholische Lösung gibt mit wäßriger Natriumnitritlösung beim Ansäuern einen gelben Niederschlag.

α-o-Methoxybenzylhydrazonpropionsäure,
$CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N{:}C(CH_3).CO_2H$.

Scheidet sich aus der konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem o-Methoxybenzylhydrazin auf Zusatz der berechneten Menge Brenztraubensäure beim Umrühren und Kühlen als feiner, weißer Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden Prismen vom F.P. 107,5°.

0,1881 g gaben 0,4071 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1):	Gef.:
C	59,43	59,03 %
H	6,35	6,16 „ .

o-Methoxybenzylsemicarbazid, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NH_2).CO.NH_2$.

3 g salzsaures o-Methoxybenzylhydrazin werden in wenig Wasser gelöst und eine konzentrierte wäßrige Lösung von 3 g cyansaurem Kalium hinzugefügt. Nach einiger Zeit fällt ein Öl aus, welches beim Schütteln erstarrt. Das Produkt wird abfiltriert und mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen; die Mutterlauge gibt beim Eindampfen eine weitere Menge der gleichen Substanz. Aus heißem Alkohol werden sehr feine, weiße Kryställchen vom F.P. 214°—215° erhalten.

0,1192 g gaben 22,6 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Ber. für $C_9H_{13}O_2N_3$ (195,1):	Gef.:
N	21,54	21,55 %.

Nitroso-o-methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

7 g reines salzsaures o-Methoxybenzylhydrazin werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge reinen Natriumnitrits versetzt, auf 0° abgekühlt und 3—4 ccm verdünnte Essigsäure zugefügt. Die Mischung erstarrt zu einem dicken Brei des Nitrosohydrazins. Nach halbstündigem Stehen in Eiswasser wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute: quantitativ. Die Substanz krystallisiert aus Wasser in feinen, weißen, seidenglänzenden Nädelchen vom F.P. 65°, die in Alkohol leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslich sind.

0,1345 g gaben 27,3 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_9H_{11}O_2N_3$ (181,1):	Gef.:
N	23,21	23,08 %.

Kondensation mit o-Methoxybenzaldehyd: Man schmilzt durch gelindes Erwärmen ein Gemisch von äquimolekularen Mengen des Nitrosohydrazins und Aldehyds zusammen, löst die wieder erstarrte Schmelze in wenig Alkohol und gibt eine Spur Schwefelsäure hinzu. Verdünnt man nach einigem Stehen mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser, so scheidet sich das Kondensationsprodukt in gelben Flocken allmählich ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden gelbe Nadeln erhalten vom F. P. 91° und allen Eigenschaften

des früher beschriebenen Nitroso-o-methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazons.

o-Methoxybenzylazid, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_3$.

3 g Nitroso-o-methoxybenzylhydrazin werden mit 30 ccm 10prozent. Schwefelsäure übergossen und sofort Wasserdampf eingeleitet. Nach einer Viertelstunde ist alles gebildete Azid übergetrieben. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers geht o-Methoxybenzylazid als fast farblose Flüssigkeit bei 118° unter 14 mm konstant über. Die Substanz verpufft beim raschen Erhitzen im Reagensrohr.

0,2027 gaben 45,9 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Ber. für $C_8H_9ON_3$ (163,1):	Gef.:
N	25,77	25,57 %.

Verhalten gegen Natronlauge: 1,5 g Azid wurden mit 30 ccm 30prozent. Natronlauge 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wurde Wasserdampf durchgeleitet, wobei das Azid unverändert überging. Die alkalische Flüssigkeit entwickelte beim Ansäuern mit Schwefelsäure keine Spur Stickstoffwasserstoff.

Zersetzung mit Schwefelsäure: 2 g Azid wurden mit 30prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler 10 Stunden lang gekocht. An das obere Ende des Kühlers war eine Volhardsche Vorlage angeschlossen, welche eine verdünnte Silbernitratlösung enthielt. Letztere begann sich nach einer Stunde zu trüben; nach 3—4 Stunden hatte sich am Boden eine reichliche Menge vom explosivem Stickstoffsilber abgeschieden. Die schwefelsaure Lösung wurde nunmehr mit Wasserdampf destilliert; im Destillat konnte mit Hydrazinsulfat kein o-Methoxybenzaldehyd nachgewiesen werden. Der Inhalt des Destillationskolbens wurde darauf von harzigen Zersetzungsprodukten abfiltriert, unter Kühlung mit Eiswasser alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert; das Ende des Kühlers war mit einem Vorstoß verbunden, welcher in verdünnte Salzsäure eintauchte. Das salzsaure Destillat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, im Vakuum-Exsiccator vollständig von Wasser und freier Salzsäure befreit und mit absolutem Alkohol

ausgezogen. Es blieb ein weißes Salz zurück, welches mit Platinchlorid reinen Platinsalmiak gab. Das braungelbe alkoholische Filtrat vom Salmiak wurde eingedampft, in Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, in üblicher Weise mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und die diazotierte Flüssigkeit in alkalische Resorcinlösung eingetragen. Die Mischung färbte sich tief braunrot. Sie besaß stark färbende Eigenschaften. Durch Einleiten von Kohlensäure entstand allmählich eine feine, braune Suspension des abgeschiedenen Farbstoffs.

o-Oxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon, $HO.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Wird als Nebenprodukt bei der Reduktion des o-Methoxybenzaldazins in einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung neben dem normalen Hydrazon folgendermaßen erhalten:

20 g Azin werden in 300 ccm 95 prozent. Alkohol gelöst, mit 75 ccm Wasser versetzt und mit 210 g $2^1/_2$ prozent. Natriumamalgam auf einem lebhaft siedenden Wasserbade drei Stunden lang am Rückflußkühler reduziert. Nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers wird die noch heiße Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis die entstehende Trübung wieder verschwindet, und in einer Kältemischung 5 Stunden lang stehen gelassen. Es scheiden sich hierbei innerhalb der Flüssigkeit lockere Flocken aus, während auf dem Boden des Gefäßes eine gelbliche, halb feste Schmiere sich absetzt. Die flockige Substanz wird mit der Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol $^1/_4$ Stunde lang gekocht, wobei die Hauptmenge des gebildeten o-Oxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazons als sehr feiner, weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zuerst mit Alkohol und dann mit Äther gut ausgewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Er stellt dann ein feines, rein weißes, krystallines Pulver dar, das in allen gebräuchlichen Mitteln unlöslich ist und sich beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich gelb färbt. Beim Erhitzen beginnt die Substanz bei 115° gelblich zu werden, schmilzt aber erst zwischen 153°—157°.

I. 0,1512 g gaben 0,3905 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.
0,0721 g gaben 7,2 ccm N bei 27° und 754 mm.
II. 0,1131 g gaben 0,2952 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,1410 g gaben 13,7 ccm N bei 19° und 748 mm.
III. 0,1449 g gaben 0,3742 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.
0,1296 g gaben 12,8 ccm N bei 24° und 752 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256,1):	Gef.: I.	II.	III.
C	70,27	70,44	71,18	70,43 %
H	6,29	6,47	6,67	6,45 „
N	10,94	10,93	10,99	10,95 „ .

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltete die Verbindung o-Methoxybenzaldehyd ab; durch Eindampfen der salzsauren Lösung wurden aber neben Hydrazinbichlorid nur harzige Produkte erhalten.

Versetzt man die Substanz mit konzentrierter Natriumnitritlösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so wandelt sie sich, ohne daß Lösung eintritt, in eine gelb gefärbte Nitrosoverbindung um. Letztere hinterbleibt auch als unlösliches Pulver, wenn man das aus dem rohen o-Methoxybenzyl-o-methoxybenzalhydrazon bereitete Nitrosohydrazon aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt beider Produkte liegt scharf bei 148° unter explosionsartiger Gasentwicklung. Beide zeigen die Liebermannsche Reaktion. Diese Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Reduktion des m-Methoxybenzaldazins

(nach Versuchen von Herrn **Ley Francis Potter**).[1])

m-Methoxybenzaldazin,

$$CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3.$$

m-Methoxybenzaldehyd, welcher zuerst von Tiemann und Ludwig[2]) durch Digerieren einer methylalkoholischen Lösung von m-Oxybenzaldehyd, Kaliumhydroxyd und Jodmethyl in geschlossenen Gefäßen bei 100° dargestellt wurde, wird

[1]) Vergl. Ley Francis Potter, „Über die Reduktion von Metamethoxybenzaldazin". Inaug.-Dissert. Heidelberg 1906. Druck von K. Rössler.

[2]) Ber. 15, 2048 (1882).

bequemer analog der o-Verbindung[1]) durch Methylieren mittels Dimethylsulfat folgendermaßen gewonnen:

100 g durch Destillation des käuflichen Produkts im Vakuum gereinigter m-Oxybenzaldehyd werden mit 460 ccm einer 10 prozent. Kalilauge in einer geräumigen Flasche gut geschüttelt, bis alles in Lösung geht. Zu der braungelben Flüssigkeit gibt man 52 g Dimethylsulfat, in Portionen von etwa 15 g, unter jedesmaligem kräftigem Umschütteln, worauf der methylierte Aldehyd am Boden der Flasche als dunkelbraunes Öl sich absetzt. Die Flasche wird alsdann auf der Maschine so lange geschüttelt, bis die anfangs gelbe, wäßrige Lösung farblos wird. Dann gibt man nochmals die Hälfte von den oben angegebenen Mengen Kalilauge und Dimethylsulfat zu und schüttelt wiederum bis zum Verschwinden der gelben Farbe. Dieses Verfahren wird unter jeweiliger Verminderung der eingetragenen Mengen Kalilauge und Dimethylsulfat auf die Hälfte so oft wiederholt, bis Kalilauge keine gelbe Färbung mehr hervorruft. Am Schluß schüttelt man, um etwa vorhandenen Überschuß an Dimethylsulfat zu entfernen, noch $^1/_2$ Stunde lang mit weiteren 50 ccm obiger Kalilauge. Man nimmt dann das Öl mit Äther auf, wäscht den ätherischen Auszug mit verdünnter Sodalösung, wodurch derselbe beinahe farblos wird, und trocknet über Glaubersalz. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Bei 109° unter 16 mm geht m-Methoxybenzaldehyd als farblose Flüssigkeit über, welche beim Aufbewahren allmählich dunkel wird. Ausbeute: bis zu 88 % der Theorie.

Zur Überführung in m-Methoxybenzaldazin wird der so erhaltene m-Methoxybenzaldehyd mit einer wäßrigen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinsulfat eine viertel Stunde lang kräftig geschüttelt, wobei das Aldazin teils flockig, teils in dicken Klumpen ausfällt. Da letztere immer etwas Aldehyd eingeschlossen enthalten, wird die Masse in einer geräumigen Reibschale verrieben und noch etwa zwei Stunden lang stehen gelassen. Dann wird der Brei abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: fast quantitativ.

[1]) Siehe oben S. 412.

0,1256 g gaben 0,3290 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
0,2513 g gaben 23,8 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,1):	Gef.:
C	71,60	71,44 %
H	6,01	5,85 „
N	10,45	10,64 „ .

m-Methoxybenzaldazin bildet prachtvolle, gelbe, schimmernde Blättchen, die bei 75° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem dagegen leicht löslich. In Benzol, Äther und Chloroform ist es spielend löslich.

Bouveault[1]) hat bereits vor längerer Zeit eine Verbindung als m-Methoxybenzaldazin beschrieben, die er auf kompliziertem Wege folgendermaßen erhielt: Anisol wurde mittels Äthoxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in ein Gemenge zweier Anisoylglyoxylsäureester übergeführt; das hieraus durch Verseifung gebildete Säuregemisch gab mit Hydrazin ein Gemenge zweier Azinsäuren, welch letzteres endlich beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung neben Anisaldazin (p-Methoxybenzaldazin) eine bei 152° schmelzende, isomere Verbindung lieferte. Diese Substanz sprach Bouveault als m-Methoxybenzaldazin an, da dieselbe verschieden war von dem von ihm aus Salicylaldehyd dargestellten o-Methoxybenzaldazin; einen direkten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme hat er indessen nicht erbracht. Aus der Verschiedenheit des nach obigem aus m-Methoxybenzaldehyd gewonnenen Azins vom F. P. 75° mit dem von Bouveault beschriebenen Körper vom F. P. 152° geht hervor, daß letzterem nicht die angegebene Konstitution zukommen kann.

Salzsaures m-Methoxybenzaldazin, $CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3$, HCl.

Scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des Aldazins in absolutem Äther als orangegelber Niederschlag aus. F. P. 145°. In warmem Alkohol ist das Salz löslich, in kaltem Wasser unlöslich; beim Erwärmen der wäßrigen Lösung wird unter Salzsäureabspaltung das ursprüngliche Azin wieder zurückerhalten.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 945 (1897).

0,1195 g gaben 0,2752 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1454 g gaben 12,4 ccm N bei 25° und 750 mm.
0,1454 g gaben nach Carius 0,0690 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$ (304,6):	Gef.:
C	63,03	62,81 %
H	5,62	5,86 „
N	9,20	9,38 „
Cl	11,64	11,73 „

Reduktion von m-Methoxybenzaldazin in alkalischer Lösung.

Salzsaures symm. m-Methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, HCl.

10 g m-Methoxybenzaldazin werden in 95 prozent. Alkohol gelöst und mit 280 g 2 prozent. Natriumamalgam 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die nur mehr schwach gelb gefärbte, etwas trübe Lösung wird mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung, um Oxydation zu vermeiden, nur eine halbe Stunde lang über Kali getrocknet. Darauf wird abfiltriert und unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die alsbald ausfallenden, zu Flocken vereinigten Nädelchen werden abgesaugt und mit viel Äther ausgewaschen. Das Salz läßt sich gut aus heißem, mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser oder aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisieren. Man erhält so feine, weiße Nadeln vom F. P. 115°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis zu 60 % der Theorie.

I. 0,2166 g gaben 0,4929 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.
0,1918 g gaben 15,4 ccm N bei 12° und 745 mm.
0,4812 g gaben 0,2282 g AgCl.
II. 0,3247 g gaben 0,1505 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_2N_2Cl$ (308,6):	Gef.: I.	II.
C	62,21	62,06	— %
H	6,86	6,88	— „
N	9,08	9,33	— „
Cl	11,49	11,72	11,46 „

Das Salz ist in Alkohol und Chloroform in der Kälte löslich. In kaltem Wasser ist es schwer, in warmem leichter löslich, ebenso in heißem Benzol. Beim Erhitzen der wäßrigen

Lösung tritt stets Geruch nach m-Methoxybenzaldehyd auf. Das Salz reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung sofort.

Symmetrisches m-Methoxydibenzylhydrazin scheidet sich aus der wäßrigen Lösung obigen Salzes auf Zusatz von Natronlauge als Öl ab. Letzteres wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung etwa eine halbe Stunde lang über Kali getrocknet und nach dem Abfiltrieren im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein schwach gelbes Öl, welches auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung von 1 g des frisch dargestellten Öles wurde 1 g reines salzsaures m-Methoxydibenzylhydrazin vom F. P. 115° zurückgewonnen.

Bei Versuchen, aus symm. m-Methoxydibenzylhydrazin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid ein Diacetyl- bzw. Dibenzoylderivat darzustellen, wurden nicht krystallisierbare, zähflüssige bzw. gummiartige Produkte erhalten.

Einwirkung von Salzsäure auf salzsaures symmetrisches m-Methoxydibenzylhydrazin.

Das salzsaure Salz wurde mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler so lange gekocht, bis das ausgeschiedene braune Öl sich nicht mehr vermehrte. Dieses färbte sich dabei allmählich dunkel und erstarrte nach dem Erkalten zu schwarzbraunen, harzartigen Klumpen, die beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nur Schmieren ergaben. Die klare, vom Harz abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd geschüttelt. Die ausgeschiedenen gelben Flocken wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt des Benzaldazins, 93°. Die erhaltene Menge war aber äußerst gering.

Nitroso-m-methoxybenzyl-m-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).N{:}CH.C_6H_4.OCH_3$.

I. Eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem symm. m-Methoxydibenzylhydrazin wird unter Eiskühlung mit der für die Bildung des Dinitrosohydrazins berechneten Menge Natriumnitrit (2 Mol.) in konzentrierter wäßriger Lö-

sung versetzt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein gelbes Öl aus, das allmählich zähflüssig, aber nicht fest wird. Das Öl wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet, wobei sich fortwährend kleine Bläschen von Stickoxyden entwickeln: Umwandlung des Dinitrosohydrazins in das Nitrosohydrazon. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung im Vakuum fällt das Nitrosohydrazon in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert werden. F.P. 80° unter Aufschäumen. In Wasser völlig unlöslich, in Alkohol und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme, sowie in Äther und Benzol leicht löslich. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,1808 g gaben 0,4259 g CO_2 und 0,0966 g H_2O.
0,1273 g gaben 15,2 ccm N bei 15° und 763 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.:
C	64,18	64,25 %
H	5,73	5,98 „
N	14,05	14,04 „ .

Die ätherische Mutterlauge des Nitrosohydrazons gab nach dem Eindampfen und achttägigem Stehen eine geringe Menge farbloser Krystalle. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bildeten flaumartige, überaus leichte Nädelchen, welche bei 164° schmolzen. In Wasser oder Äther war die Substanz fast unlöslich, in heißer Salzsäure aber löste sie sich auf, wobei deutlich Geruch nach m-Methoxybenzaldehyd auftrat. Der Körper reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht und gab die Liebermannsche Reaktion nicht mehr. Vielleicht lag ein Hydrotetrazon vor, analog der Bildung von p-Isopropylbenzal-p-isopropylbenzylhydrotetrazon aus der Dinitrosoverbindung des p-Isopropyldibenzylhydrazins.[1]) Der nur in sehr geringer Menge erhaltene Körper wurde noch nicht näher untersucht.

II. In einer Reibschale wurde trockenes salzsaures symm. m-Methoxydibenzylhydrazin mit einem Überschuß von trockenem Natriumnitrit innig verrieben. Das Gemisch wurde mit kaum feuchtem Äther überschichtet und einige Zeit lang durchgerührt, wobei der Äther eine gelbe Farbe annahm. Die ätherische Lösung wurde von dem Rückstand, der noch unverändertes

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 169 (1912).

Chlorhydrat enthielt, abfiltriert und sofort im Luftstrom abgedunstet. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse neben etwas braunem Öl. Auf Ton gestrichen, zersetzten sich die Krystalle unter Entwicklung roter Gase zu einer braunen Schmiere; diese lieferte beim Stehenlassen an der Luft einen festen Körper, welcher den F.P. 80° des Nitrosohydrazons zeigte.

Salzsaures m-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

20 g m-Methoxybenzaldazin werden in 1 Liter 95prozent. Alkohol gelöst und die Lösung mit 250 g 2prozent. Natriumamalgam $3^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten. Die Flüssigkeit wird dabei nicht, wie bei der erschöpfenden Reduktion zu dem symm. Dihydrazin, entfärbt, sondern nimmt allmählich eine orangegelbe Farbe an. Nach dem Abfiltrieren vom Quecksilber wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die rotorange gefärbte ätherische Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende gelbe Öl, welches außer m-Methoxybenzyl-m-methoxybenzalhydrazon auch Dihydrazin und etwas unverändertes Aldazin enthält, sofort in einem geräumigen Kolben mit einer Mischung von 35 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) und 500 ccm Wasser übergossen. Das Öl färbt sich dabei intensiv rot. Durch das Gemisch leitet man so lange einen kräftigen Dampfstrom, bis im Destillat mit Hydrazinsulfat kein m-Methoxybenzaldehyd mehr nachweisbar ist; hierzu ist es erforderlich, ungefähr 2 Liter Flüssigkeit überzudestillieren.

Die salzsaure Lösung wird nach dem Abkühlen von geringen Mengen harziger Substanz abfiltriert und im Vakuum bei 50°—60° zur Trockne eingedampft. Der gelblichweiße Rückstand, ein Gemisch von salzsaurem m-Methoxybenzylhydrazin, salzsaurem symm. Dihydrazin und Diammoniumbichlorid, wird mit wenig eiskaltem Wasser ausgezogen, wobei die Hauptmenge des salzsauren sekundären Hydrazins und ein Teil des Diammoniumbichlorids zurückbleiben. Die wäßrige Lösung wird alsdann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure

und Kali völlig eingedunstet und das erhaltene trockene Gemisch von salzsaurem m-Methoxybenzylhydrazin und etwas Hydrazinbichlorid mit sehr wenig heißem absoluten Alkohol behandelt; die Trennung ist nur dann vollständig, wenn man ganz wenig absoluten Alkohol nimmt, kurze Zeit erwärmt, rasch abkühlt und das ungelöst bleibende Hydrazinbichlorid absaugt. Das aus dem Filtrat abgeschiedene salzsaure m-Methoxybenzylhydrazin wird abfiltriert, mit eiskaltem absolutem Alkohol gewaschen und über Kali getrocknet. Zur Gewinnung der noch in der alkoholischen Mutterlauge enthaltenen sehr beträchtlichen Mengen des Salzes läßt man die Lösung am besten über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator eindunsten und krystallisiert den Rückstand aus wenig Alkohol um. Das Ganze wird nochmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so sternförmig gruppierte Nädelchen, die bei 123° schmelzen. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol bilden sich durchsichtige Tafeln von triklinem Habitus, die schöne Schwalbenschwanz-Zwillingsbildung zeigen. In reinem Zustande ist das Salz weiß, färbt sich aber an der Luft leicht gelb. In heißem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem schwerer löslich. In Wasser ist es ebenfalls sehr leicht löslich. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

0,1504 g gaben 0,2856 g CO_2 und 0,0943 g H_2O.
0,1738 g gaben 22,4 ccm N bei 18° und 762 mm.
0,3055 g gaben 0,2349 g AgCl.

	Ber. für $C_9H_{13}ON_2Cl$ (188,5):	Gef.:
C	50,91	51,79 %
H	6,95	7,01 „
N	14,86	14,93 „
Cl	18,80	19,01 „ .

Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, eine größere Ausbeute als 35% der Theorie zu erzielen. Um diese Ausbeute zu gewinnen, muß die ätherische Lösung des Hydrazons so schnell wie möglich weiter verarbeitet werden, indem das rohe Hydrazon nach dem Abdampfen des Äthers unmittelbar mit verdünnter Salzsäure übergossen und einer raschen Wasserdampfdestillation unterworfen wird.

Kondensation mit m-Methoxybenzaldehyd: Eine wäßrige Lösung von 1 g salzsaurem m-Methoxybenzylhydrazin

wurde mit 0,7 g frisch destilliertem m-Methoxybenzaldehyd drei Stunden lang geschüttelt. Die ausgeschiedene grauweiße, schmierige Masse wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter gegossen und im Vakuumexsiccator eingedunstet. Das zurückbleibende braungelbe Öl konnte weder durch Abkühlen, noch durch Reiben zum Erstarren gebracht werden.

Um zu beweisen, daß das erhaltene Öl in der Tat aus dem erwarteten m-Methoxybenzyl-m-methoxybenzalhydrazon bestand, wurde die frisch dargestellte Verbindung in Alkohol unter Zusatz von wenig Äther gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt und unter Kühlung und kräftigem Schütteln verdünnte Salzsäure zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die gelbe Lösung ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der sirupartige Rückstand erstarrte, mit Alkohol angerieben, zu gelben Krystallen. Diese schmolzen bei 80° unter Zersetzung und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften des oben beschriebenen Nitrosohydrazons.

m-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

Salzsaures m-Methoxybenzylhydrazin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge (1:1) angerieben und die ölig ausgeschiedene Base sofort dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Alsdann wurde mit Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Kaliumchlorids verdünnt und noch einmal mit Äther ausgezogen. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Base in feuchter ätherischer Lösung wurde der größte Teil des Wassers durch Schütteln mit Stangenkali sofort entfernt und dann die Lösung über frischem Kali in einer Kältemischung drei Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 19 mm Druck ging die Base bei 158°—160° als wasserhelles Öl von aminartigem Geruch über, welches in einer Kältemischung nicht erstarrte. Sie ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich und verliert an der Luft sowie im Vakuumexsiccator Stickstoff. Eine Stickstoffbestimmung (I), welche sofort nach dem Destillieren ausgeführt wurde, ergab schon einen zu niedrigen Wert; nach

zweitägigem Stehen im Vakuumexsiccator wurde die Substanz von neuem analysiert (II).

I. 0,0636 g gaben 9,4 ccm N bei 23° und 744 mm.
II. 0,1354 g gaben 18,2 ccm N bei 24° und 750 mm.

	Ber. für $C_8H_{12}ON_2$ (152,1):	Gef.:	
N	18,42	I. 16,30	II. 14,87 %.

Die frisch destillierte Base wurde in absolutem Äther gelöst. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas wurde die berechnete Menge salzsaures Salz vom F. P. 123° zurückgewonnen.

Dibenzoyl-m-methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_2H(CO.C_6H_5)_2$.

Eine wäßrige Lösung von 1,5 g salzsaurem m-Methoxybenzylhydrazin wird mit 4 g Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge vier Stunden lang geschüttelt. Dabei scheidet sich ein weißes, etwas klebriges Öl aus. Dieses wird mit Äther aufgenommen; der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Rückstand wird durch Reiben mit wenig Alkohol fest. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, schneeweiße Nadeln vom F.P. 128°, die in Äther und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger und in Wasser noch schwerer löslich sind.

0,1797 g gaben 12,9 ccm N bei 25° und 750 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (360,2):	Gef.:
N	7,78	7,89 %.

α-m-Methoxybenzylhydrazonpropionsäure, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N{:}C(CH_3).COOH$.

Scheidet sich beim Schütteln von salzsaurem m-Methoxybenzylhydrazin und Brenztraubensäure in wäßriger Lösung zunächst als Öl ab, das aber bald zu einer weißen Masse erstarrt, und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farnkrautartig angeordneten Nadeln, zuweilen auch in Tafeln von rhombischem Umriß. F.P. 99°. In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,1900 g gaben 22,1 ccm N bei 23° und 735 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1):	Gef.:
N	12,61	12,66 %.

Nitroso-m-methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

5,6 g reines salzsaures m-Methoxybenzylhydrazin werden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 2,1 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Die trübe Mischung erstarrt auf Zusatz von 10 ccm verdünnter Essigsäure zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol erhält man kleine Nädelchen vom F.P. 45°—47°, die nach dem Trocknen filzartig zusammenhaften. Bei langsamer Krystallisation aus wäßriger Lösung bilden sich prachtvolle, lange, spitze Nadeln.

0,1501 g gaben 0,2916 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.
0,0990 g gaben 20,7 ccm N bei 24° und 755 mm.

	Ber. für $C_8H_{11}O_2N_3$ (181,1):	Gef.:
C	53,01	52,98%
H	6,12	6,23 „
N	23,21	23,28 „ .

Die Substanz ist spielend löslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr leicht in Alkohol, schwer in Ligroin und Wasser. Sie gibt die Liebermannsche Reaktion und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Kondensation mit m-Methoxybenzaldehyd: Nitroso-m-methoxybenzylhydrazin wurde in verdünntem Alkohol gelöst, die berechnete Menge frisch destillierter m-Methoxybenzaldehyd und ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugegeben und nach vierstündigem Stehen mit Wasser verdünnt. Die gelbe, ölige Abscheidung wurde mit Äther ausgezogen. Beim Eindunsten des Äthers im Vakuum wurden gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den F.P. 80° des früher beschriebenen Nitroso-m-methoxybenzyl-m-methoxybenzalhydrazons zeigten.

m-Methoxybenzylazid, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_3$.

Wurde analog der o-Verbindung[1]) durch Destillation einer Mischung von 6 g Nitroso-m-methoxybenzylhydrazin und 70 ccm

[1]) Vgl. oben S. 420.

10prozent. Schwefelsäure mit Wasserdampf gewonnen und ging unter 28 mm Druck bei 134° als farbloses Öl von süßlichem, aromatischen Geruch über.

0,2229 g gaben 50,5 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Ber. für $C_8H_9ON_3$ (163,1):	Gef.:
N	25,77	25,57 %.

Zersetzung mit Schwefelsäure: 2,5 g reines Azid wurden mit 10 ccm 30prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einer Silbernitratlösung enthaltenden Vorlage verbunden war, fünf Stunden lang gekocht; in der Vorlage entstand hierbei keine Fällung von Stickstoffsilber. Die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit, welche noch deutlich nach Azid roch, wurde in Hydrazinsulfatlösung eindestilliert und letztere kräftig geschüttelt; eine Ausscheidung von Aldazin fand nicht statt. Die Lösung wurde darauf, mit Wasser verdünnt, so lange unter Zusatz von Tierkohle gekocht, bis kein Geruch nach Azid mehr vorhanden war, filtriert und das Filtrat mit Kalilauge übersättigt. Dabei fiel ein grauer Niederschlag aus; zugleich entwickelten sich Spuren von Ammoniak. Der Niederschlag ward abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Derselbe löste sich in Essigsäure mit tiefroter, in Schwefelsäure mit braunroter Farbe; aus den sauren Lösungen wurde die Substanz durch Alkali unverändert wieder abgeschieden.[2]) Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Ätherauszug eingedampft und das zurückbleibende rote Öl mit Salzsäure eingedunstet. Es hinterblieb eine schön krystallinische Salzmasse. Die diazotierte Lösung dieses Salzes färbte sich mit alkalischer Resorcinlösung infolge Bildung eines Azofarbstoffs dunkelbraunrot.

Reduktion von m-Methoxybenzaldazin in saurer Lösung.

Salzsaures m-Methoxydibenzylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$, HCl.

20 g m-Methoxybenzaldazin werden mit 60 g Zinkstaub innig verrieben und das Gemisch in Portionen von je 16 g halb-

[1]) Vgl. dazu die Bildung der homologen, durch die rote Farbe ihrer sauren Lösungen ausgezeichneten Base aus Benzylazid; Curtius und Darapsky, dies. Journ. [2] 63, 440 (1901).

stündlich in 200 ccm siedenden Alkohol eingetragen, indem man gleichzeitig Portionen von je 46 ccm einer Lösung von 30 g Eisessig in 200 ccm Alkohol hinzufügt. Man erhitzt noch so lange, bis keine beträchtliche Ammoniakentwicklung mehr stattfindet, wozu 5—6 Stunden erforderlich sind. Die wasserhell gewordene Flüssigkeit wird vom Zinkstaub abfiltriert, in 1 Liter Wasser gegossen und festes Kali zugegeben, bis der voluminöse Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Dann wird ausgeäthert, der ätherische Auszug zweimal zur Entfernung des Alkohols mit Wasser durchgeschüttelt, mit Stangenkali im Scheidetrichter von der Hauptmenge des Wassers befreit und über frischem Kali stehen gelassen. Nun leitet man Kohlensäure ein, um vorhandenes primäres Amin durch Fällung als Carbonat vom sekundären Amin zu trennen. Wird aber die Reduktion in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, so erhält man mit Kohlensäure meist nur eine Trübung. In die filtrierte Lösung wird alsdann unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei salzsaures m-Methoxydibenzylamin als weißer Krystallbrei sich abscheidet. Dieser wird schnell abgesaugt, einige Male mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man das Salz aus wenig heißem absoluten Alkohol, aus konzentrierter Salzsäure oder aus einem Gemisch von Alkohol und Äther um. Man erhält schöne, weiße Blättchen oder rosettenartige Gebilde, die bei 141° schmelzen. Die Ausbeute beträgt bis zu 85%.

0,3570 g gaben 14,8 ccm N bei 16° und 745 mm.
0,1356 g gaben 0,0670 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2NCl$ (293,6):	Gef.:
N	4,77	4,74 %
Cl	12,07	12,22 „ .

Das Salz ist in Alkohol, sowie in heißem Wasser und Aceton leicht, in Äther, Benzol und Ligroin wenig löslich.

m-Methoxydibenzylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$.

Scheidet sich aus der konzentrierten wäßrigen Lösung obigen Salzes auf Zusatz von Kalilauge als Öl ab. Dieses wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Kali getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt

die Base als schwach gelbes Öl, das unter 13 mm Druck bei 225° als fast farblose Flüssigkeit übergeht. In Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslich.

0,1205 g gaben 0,3296 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,1982 g gaben 9,7 ccm N bei 15° und 740 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_2N$ (257,2):	Gef.:
C	74,66	74,60 %
H	7,44	7,58 „
N	5,45	5,58 „ .

Salpetersaures m-Methoxydibenzylamin,
$(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_3$.

Fällt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer kalten konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes sofort als weißer, flockiger Niederschlag fast in berechneter Menge aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man schöne, weiße Nadeln, oft in büschelförmigen Aggregaten, die bei 128° schmelzen und in heißem Alkohol und Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

0,1351 g gaben 10,1 ccm N bei 19° und 770 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_5N_2$ (320,2):	Gef.:
N	8,75	8,71 %.

Pikrinsaures m-Methoxydibenzylamin,
$(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH, (NO_2)_3C_6H_2.OH$.

Zu einer konzentrierten heißen Lösung von 2 g salzsaurem m-Methoxydibenzylamin in Alkohol wird eine heiße alkoholische Lösung von 1,7 g Pikrinsäure zugefügt und in der Wärme so lange mit Wasser verdünnt, bis das Pikrat als gelbes Öl sich abscheidet. Dieses erstarrt beim Abkühlen in einer Kältemischung zu einer gelben, krystallinischen Masse. Das Pikrat bildet gelbe Täfelchen und ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in Äther schwer löslich. F.P. 124°.

0,2047 g gaben 21 ccm N bei 15° und 750 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_9N_4$ (486,2):	Gef.:
N	11,53	11,86 %.

Salpetrigsaures m-Methoxydibenzylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_2$.

Scheidet sich beim Zusammengießen der kalt gesättigten wäßrigen Lösungen von 10 g salzsaurem m-Methoxydibenzylamin und 2,3 g Natriumnitrit sofort als dicker, weißer Brei ab und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nädelchen, die bei 104° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. In Wasser ist das Nitrit sehr wenig löslich, leichter in heißem Alkohol und Benzol; in Äther ist es unlöslich.

0,1322 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
0,1611 g gaben 13 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$ (304,2):	Gef.:
C	63,12	63,29 %
H	6,63	6,48 „
N	9,21	9,11 „ .

Das Nitrit geht auch bei längerem Kochen mit Alkohol nicht in das Nitrosamin über:

3 g salpetrigsaures m-Methoxydibenzylamin wurden mit 150 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 7 Stunden lang gekocht. Anfangs färbte sich die Flüssigkeit schwach gelb, doch trat mit der Zeit keine tiefere Färbung ein. Nun wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und stehen gelassen; eine Abscheidung von Krystallen trat nicht ein. Auch durch weiteres Eindunsten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wurde keine feste Substanz erhalten, dagegen entstand beim Versetzen des Rückstandes mit Äther ein weißer, krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte danach den F.P. 104° und die übrigen Eigenschaften des unveränderten Nitrits. Es wurden 2,5 g mit Äther gefälltes Nitrit zurückerhalten.

0,1245 g gaben 0,2884 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$ (304,2):	Gef.:
C	63,12	63,20 %
H	6,63	6,70 „ .

Löst man dagegen das Nitrit in sehr wenig Wasser, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde, so scheidet sich ein braun gefärbtes Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung eingedunstet. Das so erhaltene Öl zeigte die Liebermannsche Reaktion und stellt sehr wahrscheinlich Nitroso-m-methoxydibenzylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2N.NO$, dar. Die Substanz wurde bisher noch nicht weiter untersucht.

Salzsaures m-Methoxybenzylamin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH_2$, HCl.

Um bei der Reduktion von m-Methoxybenzaldazin neben sekundärem auch primäres Amin zu erhalten, muß man stark mit Alkohol verdünnen und nur kurze Zeit mit Zinkstaub und Eisessig erhitzen.

Zur Reduktion von 10 g Azin in der S. 433 beschriebenen Weise wurden statt 100 g 200 g Alkohol verwendet und an Stelle von fünf bis sechs Stunden nur $^1/_2$ Stunde lang

gekocht. Aus dem zunächst erhaltenen Carbonat wurden durch Eindampfen mit Salzsäure 1,5 g salzsaures m-Methoxybenzylamin gewonnen. Eine größere Ausbeute wurde niemals erreicht.

Da das primäre Amin mit Wasserdampf leichter flüchtig ist als das sekundäre, so kann man zur Trennung statt mittels Kohlensäure auch so verfahren, daß man die Reduktionsflüssigkeit nach dem Übersättigen mit Alkali im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wird mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Beim Kochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol bleibt Salmiak zurück, während das Chlorhydrat des primären Amins in Lösung geht. Dieses muß noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden, um es von Spuren sekundären Aminchlorids zu trennen.

Salzsaures m-Methoxybenzylamin bildet durchsichtige Tafeln oder Nadeln vom F.P. 160°. In Wasser und in warmem absoluten Alkohol ist es leicht löslich, in Äther unlöslich. Es zeigt die Isonitrilreaktion der primären Amine.

0,1373 g gaben 0,2780 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.
0,1528 g gaben 11,2 ccm N bei 25° und 750 mm.

	Ber. für $C_8H_{11}ONCl$ (173,5):	Gef.:
C	55,32	55,22 %
H	6,97	6,97 „
N	8,07	8,06 „ .

Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem m-Methoxybenzylamin mit Natronlauge, so fällt die freie Base als farbloses Öl aus. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Reduktion des p-Methoxybenzaldazins (Anisaldazins)

(nach Versuchen von Herrn **Karl Traumann**.)[1])

p-Methoxybenzaldazin (Anisaldazin), $CH_3O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

Eine Lösung von 140 g Hydrazinsulfat in der 20fachen Menge warmen Wassers wird unter fortwährendem Umschütteln allmählich mit 272 g Anisaldehyd versetzt, wobei das Azin in

[1]) Vgl. **Karl Traumann**, „Über die Reduktion von Anisaldazin." Inaug.-Diss. Heidelberg 1910. Druck von M. Zöller.

gelben Flocken ausfällt. Man läßt die Flüssigkeit unter öfterem Schütteln noch einige Stunden lang stehen und saugt dann den Niederschlag ab. Derselbe wird mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Der trockene Niederschlag wird fein gepulvert, zur Entfernung unveränderten Aldehyds mit Alkohol angerieben, abgesaugt und gut mit Alkohol ausgewaschen. Nach abermaligem Trocknen im Vakuum ist das Präparat für die weitere Verarbeitung genügend rein. Die Ausbeute beträgt gegen 242 g, entsprechend 90%.

Das so gewonnene Anisaldazin schmilzt bei 164°—168°; in ganz reinem Zustande erhält man es durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol: 5 g Rohprodukt wurden in 400 ccm siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich 4,75 g in langen, glänzenden Nadeln von gelber Farbe wieder ab. Das reine Anisaldazin schmolz scharf bei 168° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 179° plötzlich klar wurde, und lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen.

0,1795 g gaben 0,4705 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,1):	Gef.:
C	71,60	71,49 %
H	6,01	6,10 „ .

Anisaldazin wurde zuerst von Bouveault[1]) auf anderem Wege dargestellt, der den F. P. gleichfalls zu 168° angibt. Das Auftreten der trüben Schmelze hat zuerst Franzen[2]) beobachtet.

Reduktion von p-Methoxybenzaldazin in alkalischer Lösung.

p-Methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

20,1 g Anisaldazin werden mit 500 ccm 96 prozent. Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei keine vollständige Lösung eintritt, und in die heiße Flüssigkeit 225 g 2,3 prozent. Natriumamalgam auf einmal eingetragen. Nach $1^1/_2$—2 stündigem Kochen, wobei besonders zu Anfang häufig umgeschüttelt werden muß, hat sich fast alles Azin gelöst; die gelbe Lösung entfärbt sich

[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 944 (1897); s. o. S. 424.

[2]) Vgl. dazu Bredig und v. Schukowsky, Ber. 37, 3422 (1904).

dabei beinahe völlig. Die Flüssigkeit wird dann von dem Rest des Amalgams und etwas unverändertem Aldazin durch ein großes Faltenfilter möglichst rasch filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Hydrazon aus in Form weißer, silberglänzender Blättchen. Ausbeute: 13—14 g, entsprechend 65—70%.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 139° unter schwacher Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol liegt der Schmelzpunkt etwas höher, bei 143°, die so gewonnene Substanz wird jedoch bald schmierig und riecht dann nach Anisaldehyd, während das Rohprodukt wochenlang völlig unverändert bleibt. Die nachstehenden Analysen wurden darum mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1340 g gaben 0,3489 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
0,1406 g gaben 12,6 ccm N bei 10° und 759 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_2$ (270,2):	Gef.:
C	71,06	71,01 %
H	6,71	6,87 „
N	10,37	10,67 „ .

Das Hydrazon ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther; von absolutem Alkohol sind in der Siedehitze ca. 35 Teile zur Lösung erforderlich, von Ligroin wird die Substanz auch beim Kochen nur wenig aufgenommen.

Nitroso-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon,
$CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

1. Darstellung in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit. 2,7 g Hydrazon wurden mit einer Mischung von 4 ccm konzentrierter Salzsäure und 8 ccm Wasser angerieben und die so entstehende gelbe Lösung unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser versetzt. Dabei fiel ein schwach gelber, krystallinischer Niederschlag aus; dieser wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ist gleich dem Gewicht des angewandten Hydrazons. Beim Umkrystallisieren aus warmem 96prozent. Alkohol (zehn Vol. Alkohol auf 1 Teil Substanz) schied sich die Nitrosoverbindung beim Erkalten fast vollständig wieder aus in hell-

gelben Blättchen, die bei 106° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

2. Darstellung in ätherischer Lösung mit gasförmiger salpetriger Säure. 2,7 g Hydrazon wurden in 81 ccm absolutem Äther gelöst und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Letztere wurde aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 dargestellt und zur Entfernung etwa mitgerissener Salpetersäure durch ein U-Rohr mit festem Natriumnitrit geleitet. Die ätherische Lösung des Hydrazons färbte sich gelb. Beim teilweisen Verdunsten des Äthers schieden sich kleine, hellgelbe Blättchen der Nitrosoverbindung ab; völliges Eindunsten ist dabei zu vermeiden, da sonst das Nitrosohydrazon weiter verändert wird und sich in eine dunkelrote Schmiere verwandelt. Ausbeute bis 2,5 g. Die Substanz wurde aus warmem Alkohol umkrystallisiert und zeigte alle Eigenschaften der nach 1. gewonnenen Verbindung.

1. Darstellung:
0,1378 g gaben 0,3237 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.
0,2067 g gaben 26,3 ccm N bei 22° und 754 mm.
0,2495 g gaben 32,0 ccm N bei 23° und 748 mm.

2. Darstellung:
0,1197 g gaben 0,2814 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.
0,1548 g gaben 19,4 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,3163 g gaben 40,1 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.: I.		II.		
C	64,18	64,07		64,11		%
H	5,73	5,84		5,94		„
N	14,05	14,25	14,14	14,32	14,11	„.

Acetyl-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

2,7 g Hydrazon wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene Flüssigkeit mehrmals mit absolutem Alkohol eingedampft. Der sirupöse Rückstand erstarrte im Vakuum über Kali allmählich zu einer weißen, krystallinischen Masse. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildete die Verbindung weiße Nädelchen, die bei 87° schmolzen.

0,1710 g gaben 0,4340 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.
0,1991 g gaben 15,7 ccm N bei 16° und 742 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (312,2):	Gef.:
C	69,19	69,22 %
H	6,45	6,59 „
N	8,98	8,92 „ .

Die Substanz ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

Benzoyl-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N:CH.C_6H_4.OCH_3$.

2,7 g Hydrazon wurden mit 2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Die entstandene Lösung erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Nach mehrfachem Eindampfen mit wenig absolutem Alkohol wurde der feste, weiße Rückstand im Vakuum getrocknet und aus Alkohol (5 Volumina 96 prozent. Alkohol auf 1 Teil Rohprodukt) umkrystallisiert. Die so erhaltenen, äußerst leichten, seidenglänzenden, weißen Nädelchen schmolzen bei 111°—112°. Die Substanz ist außer in Alkohol auch in Äther ziemlich leicht löslich.

0,1724 g gaben 0,4660 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.
0,2213 g gaben 15,2 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (374,2):	Gef.:
C	73,76	73,71 %
H	5,92	6,10 „
N	7,49	7,65 „ .

Pikrinsaures p-Methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.OCH_3, (NO_2)_3C_6H_2.OH$.

Die warmen Lösungen von 2,7 g Hydrazon in 27 ccm Benzol und 2,3 g Pikrinsäure in 22 ccm Benzol wurden mit einander vermischt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort blutrot; nach dem Erkalten schieden sich zu Warzen vereinigte Nadeln allmählich ab. Nach 12 stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen und im Vakuum über Paraffin getrocknet. Ausbeute: 3,8 g. Beim Umkrystallisieren aus 19 ccm siedendem Alkohol fielen 2,9 g wieder aus in Form langer, gelber, filziger Nadeln.

0,2371 g gaben 29,2 ccm N bei 21° und 752 mm.
0,2090 g gaben 25,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{21}O_9N_5$ (499,2):	Gef.:	
N	14,03	13,81	13,85 %.

Das Pikrat schmilzt gegen 90° zu einer rotbraunen, trüben Flüssig-

keit, die zwischen 130° und 140° unter Gasentwicklung im Schmelzröhrchen in die Höhe steigt und sich über 180° unter Schwarzfärbung völlig zersetzt.

Salzsaures p-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

27 g p-Methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 40 ccm Wasser versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Durch die gelbe Flüssigkeit wird sodann mehrere Stunden lang Wasserdampf geleitet, bis kein Anisaldehyd mehr übergeht. Die salzsaure Lösung wird von einer geringen Menge rotbraunen Harzes heiß abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 40°—50° eingedampft. Der weiße, krystallinische Rückstand wird direkt im Fraktionskolben in ca. 500 ccm siedendem absolutem Alkohol gelöst, wobei etwas Hydrazinbichlorid zurückbleibt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisiert beim Erkalten salzsaures p-Methoxybenzylhydrazin in weißen Nadeln; durch Einengen des Filtrats läßt sich noch eine weitere Menge schwach gelblich gefärbtes Salz gewinnen. Gesamtausbeute 13—14 g, entsprechend 69—74% der Theorie.

Das Salz schmilzt bei 190° unter Zersetzung; durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 194°—195°. In Wasser ist es schon in der Kälte leicht löslich.

0,1470 g gaben 0,2752 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.
0,1774 g gaben 23,6 ccm N bei 16° und 742 mm.
0,3305 g gaben 0,2474 g AgCl.

Ber. für $C_8H_{11}ON_2Cl$ (188,5):		Gef.:
C	50,91	51,06%
H	6,95	7,09 „
N	14,86	15,05 „
Cl	18,80	18,51 „ .

Bei der S. 438 beschriebenen Darstellung des Hydrazons wurde anfangs die heiße alkoholische Lösung des Anisaldazins nach erfolgter Reduktion zur Vervollständigung der Abscheidung des gebildeten Hydrazons mit $^4/_5$ ihres Volumens heißen Wassers versetzt. Die Ausbeute an Hydrazon erhöht sich hierdurch auf ca. 80%, dasselbe ist aber durch beigemengtes symm. p-Methoxydibenzylhydrazin verunreinigt; das bei der Spaltung dieses Produktes mit Salzsäure entstehende salzsaure p-Methoxybenzylhydrazin enthält dementsprechend bis gegen 12% des später beschriebenen Chlorhydrats des symm. Dihydrazins beigemengt. Nur durch

wiederholte Behandlung mit ca. 10 Teilen kalten Wassers, Abfiltrieren des hierbei ungelöst bleibenden Rückstandes, Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol läßt sich daraus das reine salzsaure Salz des primären Hydrazins gewinnen, das beim Schütteln mit wenig kaltem Wasser eine völlig klare Lösung liefern muß.

Verwendet man zur Spaltung des Hydrazons einen größeren Überschuß an Salzsäure als oben angegeben (3—5 Mol HCl auf 1 Mol Hydrazon), so ist, auch wenn man von reinem Hydrazon ausgeht, das entstehende salzsaure p-Methoxybenzylhydrazin durch das salzsaure Salz des sekundären Hydrazins verunreinigt.

Auch beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck der nach obigem Verfahren (2 Mol. HCl auf 1 Mol. Hydrazon) erhaltenen salzsauren Lösung entsteht ein durch das Salz der sekundären Base verunreinigtes Produkt.

Diese unreinen Salze zeigen weit niedrigere Schmelzpunkte (gegen 180°), als die reine Verbindung.

p-Methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH_2$.

Eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Methoxybenzylhydrazin bleibt auf Zusatz von Natronlauge zunächst klar; erst bei einem erheblichen Überschuß an konzentrierter Natronlauge scheidet sich die gebildete freie Base als Öl ab.

10 g fein zerriebenes salzsaures Salz wurden im Scheidetrichter mit 50 ccm kalt gesättigter Natronlauge durchgeschüttelt und die ölförmig abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Kali getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl, das nach dem Erkalten unter spontaner Erwärmung zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrte. Bei der Destillation unter 14—15 mm Druck ging die Substanz bei 170°—175° über; das Destillat begann schon im Ansatzrohr des Fraktionskolbens teilweise zu erstarren und bildete nach dem Erkalten eine mit weißen Blättchen durchsetzte Masse von salbenartiger Konsistenz. Eine sofort vorgenommene Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen.

0,0979 g gaben 10,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_8H_{12}ON_2$ (152,1):	Gef.:
N	18,42	12,54 %.

Das Produkt stellt somit keine einheitliche Substanz dar. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden weiße Blättchen erhalten, die bei 137° nach vorherigem Sintern

zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen. Der Schmelzpunkt lag also nahe dem des früher beschriebenen p-Methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazons; auch die Analyse ergab hierauf stimmende Werte:

0,1100 g gaben 10,2 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2N_2$ (270,2):	Gef.:
N	10,37	10,51 %.

Zur Identifizierung wurde die umkrystallisierte Substanz mittels Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt; diese schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 85°, während reines Acetyl-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon nach dem vorigen bei 87° schmilzt. Eine weitere Reinigung war bei der kleinen vorhandenen Menge Substanz leider nicht möglich.

Daß das ursprüngliche Destillat neben dem Hydrazon auch das erwartete freie p-Methoxybenzylhydrazin enthalten muß, zeigt folgender Versuch: Eine Probe wurde unter gelindem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst; beim Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure unter Kühlung schieden sich alsbald weiße, glänzende Nädelchen ab, die in Wasser leicht löslich waren und auch sonst alle Eigenschaften des früher beschriebenen salzsauren p-Methoxybenzylhydrazins zeigten. Der Schmelzpunkt wurde noch etwas höher gefunden (195°—196°), als bei dem durch Spaltung des Hydrazons gewonnenen Chlorhydrat.

α-p-Methoxybenzylhydrazonpropionsäure, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.N:C(CH_3).COOH$.

1,9 g salzsaures p-Methoxybenzylhydrazin wurden in der 40fachen Menge kalten Wassers gelöst und nach Zusatz von 1 g Brenztraubensäure kräftig geschüttelt. Dabei schied sich das Kondensationsprodukt als weißer, flockiger Niederschlag aus. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 Volumen 96prozent. Alkohol auf 1 Volumen Wasser), wobei auf 1 Teil Substanz 5 Volumteile verdünnten Alkohols angewandt wurden, schied sich die Verbindung in weißen Nadeln wieder ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 123°—124° schmolzen.

0,1200 g gaben 0,2611 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.
0,2319 g gaben 26,6 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,1):	Gef.:
C	59,43	59,34 %
H	6,35	6,34 „
N	12,61	12,96 „ .

Dibenzoyl-p-methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_2H(CO.C_6H_5)_2$.

1,9 g salzsaures p-Methoxybenzylhydrazin wurden in 37 ccm Wasser gelöst, 4,2 g Benzoylchlorid zugefügt und unter Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb und der Geruch nach Benzoylchlorid so gut wie verschwunden war. Das Benzoylprodukt schied sich dabei zunächst als weiße, klebrige Masse aus, die aber nach 12 stündigem Stehen völlig erstarrt war. Beim Umkrystallisieren aus heißem 96 prozent. Alkohol (4 Volumteile auf einen Teil Rohprodukt) wurden derbe, farblose Prismen erhalten. F. P. 149°.

0,1963 g gaben 0,5267 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_3N_2$ (360,2):	Gef.:
C	73,30	73,18 %
H	5,60	5,57 „ .

Nitroso-p-methoxybenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

7,6 g salzsaures p-Methoxybenzylhydrazin werden in der 7—8 fachen Menge Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,9 g Natriumnitrit versetzt. Aus der klaren Mischung scheidet sich auf Zusatz von 5 ccm 50 prozent. Essigsäure die Nitrosoverbindung in weißen Blättchen aus, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach halbstündigem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 4,6 g, entsprechend 64 %.

Aus warmem Alkohol (auf 1 Teil Substanz 5 Volumteile 96 prozent. Alkohol) erhält man große, glänzende, weiße Tafeln, die bei 91° schmelzen; da die Substanz auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich ist, verbleibt hierbei ungefähr ein Drittel in der Mutterlauge, die nach starkem Einengen im

Vakuum eine weitere Krystallisation liefert. In Aceton und Chloroform ist die Verbindung spielend löslich, schwerer in Äther, von Wasser wird sie auch in der Wärme nur wenig aufgenommen.

0,1780 g gaben 0,3475 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.
0,1779 g gaben 36,1 ccm N bei 14° und 739 mm.

Ber. für $C_9H_{11}O_2N_3$ (181,1):		Gef.:
C	53,01	53,24 %
H	6,12	6,06 „
N	23,21	23,20 „ .

Nitroso-p-methoxybenzylhydrazin zeigt sehr schön die Liebermannsche Reaktion; die wäßrige Lösung färbt sich ferner auf Zusatz von Eisenchlorid tief violett.

Kondensation mit Anisaldehyd. 1,8 g Nitroso-p-methoxybenzylhydrazin wurden in 9 ccm warmem Alkohol gelöst, 1,4 g Anisaldehyd zugefügt, das Gemisch in 50 ccm Wasser eingegossen und unter Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure einige Zeit lang kräftig geschüttelt. Der so erhaltene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug 2,6 g (ber. 2,99 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Substanz den F. P. 106° und alle übrigen Eigenschaften des früher beschriebenen Nitroso-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazons.

0,1278 g gaben 15,7 ccm N bei 13° und 751 mm.

Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.:
N 14,05	14,24 %.

p-Methoxybenzylazid, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N_3$.

5,4 g Nitroso-p-methoxybenzylhydrazin (Rohprodukt) wurden mit 54 ccm 10prozent. Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und darauf längere Zeit im Dampfstrom destilliert. Das gebildete p-Methoxybenzylazid ging hierbei mit den Wasserdämpfen als kaum gefärbtes Öl über. Das ungefähr 500 ccm betragende Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das so erhaltene gelbliche Öl im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging bei 126° unter 14 mm Druck über. Ausbeute: 2,1 g, entsprechend 43 %.

p-Methoxybenzylazid bildet eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. In Alkohol und Äther ist die Substanz leicht löslich; auch Wasser nimmt beim Schütteln geringe Mengen davon auf. Bei der Analyse wurde auffallenderweise bedeutend zu wenig Stickstoff gefunden.

I. 0,1500 g gaben 22,6 ccm N bei 16° und 760 mm.
II. 0,1246 g gaben 19,2 ccm N bei 16° und 758 mm.

	Ber. für $C_8H_9ON_3$ (163,1):	Gef.:	
N	25,77	I. 17,50	II. 17,84 %.

Verhalten gegen Natronlauge. 0,81 g p-Methoxybenzylazid wurden mit 16,6 ccm 6 n-Natronlauge eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Eine Veränderung war dabei nicht wahrzunehmen. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging das Azid als farbloses Öl wieder unverändert über. Die rückständige alkalische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert; das Destillat gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Stickstoffsilber.

Zersetzung mit Schwefelsäure. 0,6 g p-Methoxybenzylazid wurden mit 60 ccm 30prozent. Schwefelsäure vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; der Kühler stand mit einem Péligot-Rohr in Verbindung, das Silbernitratlösung enthielt. Gasentwicklung trat nur in geringem Maße ein, dagegen bildete sich in der Vorlage ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Die schwefelsaure Lösung wurde von dem ausgeschiedenen zähflüssigen, dunklen Harz heiß abfiltriert; aus dem Filtrat fiel beim Stehen eine hellgraue, krystallinische Substanz in geringer Menge aus, die bei 180° unter vorherigem Sintern von 150° an zu einer braunen Flüssigkeit schmolz. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden leichte, weiße Nädelchen erhalten. Eine nähere Untersuchung mußte aus Substanzmangel leider unterbleiben.

Das Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt, die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die farblose ätherische Lösung über Kali getrocknet; beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben wenige Tropfen eines rötlichen Öls. Dieses war in Wasser unlöslich, ging aber auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure sofort klar in Lösung; letztere

wurde unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt und die Flüssigkeit darauf in eine alkalische Resorcinlösung eingegossen. Die Mischung färbte sich durch Bildung eines Azofarbstoffes sofort tief dunkelrot.

Salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3, HCl$.

Versetzt man bei der S. 438 beschriebenen Reduktion des Anisaldazins zu p-Methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon nach Abscheidung des Hydrazons das Filtrat mit dem doppelten Volumen Wasser, so fällt zunächst noch eine geringe Menge gelblich gefärbtes Hydrazon aus; aus dem Filtrat hiervon erhält man beim Übersättigen mit konzentrierter Salzsäure weiße, glänzende Blättchen von salzsaurem symm. p-Methoxydibenzylhydrazin. Bei genauem Einhalten der früher angegebenen Bedingungen ist die aus 20,1 g Anisaldazin erhaltene Menge nur gering (bis gegen 1 g), während bei längerer Dauer der Reduktion mehr symm. sekundäres Hydrazin gebildet wird.

Zur Darstellung von salzsaurem symm. p-Methoxydibenzylhydrazin verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: 20,1 g p-Methoxybenzaldazin werden mit 500 ccm 96prozent. Alkohol zum Sieden erhitzt, in die heiße Flüssigkeit 450 g 2,3prozent. Natriumamalgam eingetragen und 4—5 Stunden lang unter zeitweisem Umschütteln am Rückflußkühler gekocht. Man gießt dann die warme Flüssigkeit vom Quecksilber ab und läßt erkalten; dabei fällt etwas Hydrazon aus (5—6 g). Beim Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser scheidet sich eine weitere Menge Hydrazon ab, das aber bereits etwas symm. Dihydrazin enthält. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Beim Stehen fällt salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin aus in Form farbloser, glänzender Blättchen. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis 11 g, entsprechend 48%.

Das Salz löst sich in ungefähr 33 Teilen siedenden Wassers und scheidet sich beim langsamen Erkalten der heiß gesättigten Lösung in großen, glänzenden Blättern fast vollständig wieder ab. Während das Rohprodukt völlig haltbar ist, färbt sich die umkrystallisierte Substanz bei längerem Aufbewahren in-

folge geringer Zersetzung gelb. In Alkohol ist das Salz in der Kälte sehr schwer löslich, leichter beim Erwärmen, in Äther ist es unlöslich. F. P. 236°—237° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde das Salz aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1340 g gaben 0,3067 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
0,1832 g gaben 14,6 ccm N bei 15° und 745 mm.
0,3050 g gaben 0,1394 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_2N_2Cl$ (308,6):	Gef.:
C	62,21	62,42%
H	6,86	6,95 „
N	9,08	9,26 „
Cl	11,49	11,30 „ .

Zersetzung mit Salzsäure. 9,3 g salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden mit 50 ccm 20prozent. Salzsäure acht Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Neben reichlichen Mengen eines dunkelbraunen Harzes wurde hierbei eine schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, aus der sich beim Erkalten große, weiße Krystalle abschieden. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, von dem Harz abfiltriert und das Filtrat mit Benzaldehyd geschüttelt. Der so entstehende gelbe, flockige Niederschlag besaß alle Eigenschaften des Benzaldazins. Erhalten wurden 4,4 g Benzaldazin, während sich für den völligen Zerfall des salzsauren symm. p-Methoxydibenzylhydrazins 6,3 g Azin berechnen.

Symm. p-Methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$.

3,1 g salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden in der 400fachen Menge siedenden Wassers (1240 ccm) gelöst. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde überschüssige Natronlauge zugegeben; dabei schied sich die Base in farblosen, silberglänzenden Blättchen ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,8 g, entsprechend 66%. Das Rohprodukt ist analysenrein.

Zur Darstellung größerer Mengen löst man das salzsaure Salz in ungefähr der 50fachen Menge siedenden Wassers, läßt auf ca. 80° abkühlen und fällt sodann die noch warme Lösung mit Natronlauge. Dabei scheidet sich die Base zunächst als

Öl ab, das aber beim Abkühlen mit Eiswasser rasch zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Nach diesem Verfahren erhöht sich die Ausbeute bis auf 97%.

Das Rohprodukt schmilzt gegen 71° zu einer farblosen Flüssigkeit. In warmem Alkohol ist die Substanz bedeutend leichter löslich als das Hydrazon und fällt beim Erkalten der heißen Lösung teilweise wieder aus in glänzenden Blättchen, die bei der gleichen Temperatur wie das Rohprodukt schmelzen In absolutem Äther löst sich die Base in der Wärme ungefähr im Verhältnis 1:25, auch heißes Wasser nimmt geringe Mengen davon auf.

I. Rohprodukt:

0,1488 g gaben 0,3848 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.
0,1528 g gaben 13,9 ccm N bei 18° und 753 mm.

II. Aus 50prozent. Alkohol umkrystallisiert:

0,1553 g gaben 0,3635 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.
0,1587 g gaben 14,3 ccm N bei 13° und 755 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2N_2$ (272,2):	Gef.: I.	II.
C	70,54	70,53	70,34%
H	7,40	7,55	7,60 „
N	10,30	10,36	10,53 „ .

Salpetrigsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, HNO_2.

4,1 g symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden in 105 ccm absolutem Äther gelöst und salpetrige Säure eingeleitet, die in der S. 440 beschriebenen Weise aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt und durch Überleiten über festes Natriumnitrit von Salpetersäure befreit war. Hierbei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde, sobald er nicht weiter zunahm, abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,9 g.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter beim Erwärmen, und krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Die Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung bei 92° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,0926 g gaben 0,2039 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.
0,1082 g gaben 12,7 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_4N_3$ (319,2):	Gef.:
C	60,15	60,06 %
H	6,63	6,84 „
N	13,17	13,35 „ .

Als bei obiger Darstellung nach Abfiltrieren des weißen Niederschlages die gelbe ätherische Lösung der Verdunstung überlassen wurde, schieden sich hellgelbe Blättchen ab vom F.P. 106°; dieselben erwiesen sich als identisch mit dem früher beschriebenen Nitroso-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon und ergaben bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,2458 g gaben 31,4 ccm N bei 23° und 755 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2):	Gef.:
N	14,05	14,23 %.

Zersetzung mit Natronlauge. Die wäßrige Lösung des salpetrigsauren p-Methoxydibenzylhydrazins gibt auf Zusatz von Natronlauge einen weißen Niederschlag der freien Base.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch lieferte folgendes Ergebnis: 1,6 g Nitrit wurden im Scheidetrichter mit überschüssiger Natronlauge und Äther geschüttelt.

In die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Kali wasserfreies Salzsäuregas eingeleitet; der entstehende weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 1,2 g salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin (ber. 1,5 g). F.P. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 234°.

Die alkalische Flüssigkeit wurde zum Nachweis des gebildeten Natriumnitrits auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand gab mit verdünnter Schwefelsäure rote Dämpfe von salpetriger Säure.

Verhalten gegen Alkohol. Eine Lösung von 0,1 g salpetrigsaurem symm. p-Methoxydibenzylhydrazin in 3 ccm Alkohol wurde vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung im Vakuum schied sich das unveränderte Nitrit wieder ab; die wäßrige Lösung des schwach bräunlich gefärbten krystallinischen Rückstandes gab auf Zusatz von Natronlauge einen dichten, weißen Niederschlag der freien Base.

Umwandlung in Nitroso-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon mittels salpetriger Säure. 0,64 g salpetrigsaures p-Methoxydibenzylhydrazin wurden in 19 ccm absolutem Äther suspendiert und salpetrige Säure bis zur Lösung eingeleitet; die gelbe Flüssigkeit wurde in einer offenen

Schale zur Hälfte der Verdunstung überlassen, die ausgeschiedenen glänzenden, gelben Blättchen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. F.P. 106° unter Zersetzung. Es lag somit Nitroso-p-methoxybenzyl-p-methoxybenzalhydrazon vor, wie durch nachstehende Analyse bestätigt wurde.

0,1249 g gaben 0,2939 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (299,2);	Gef.:
C	64,18	64,18 %
H	5,73	5,63 „ .

Diacetyl-p-methoxydibenzylhydrazin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_4.OCH_3$.

2,7 g symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden mit 2,1 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene dicke, gelbliche Flüssigkeit wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol eingedampft. Der gelbliche Rückstand erstarrte beim Reiben zu einer weißen Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Wasser wurden weiße, glänzende, vielfach miteinander verwachsene Täfelchen erhalten vom F.P. 113°.

0,1714 g gaben 0,4230 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.
0,1537 g gaben 10,7 ccm N bei 16° und 755 mm.
0,1894 g gaben 13,3 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_4N_2$ (356,2):	Gef.:	
C	67,38	67,31	— %
H	6,79	6,75	— „
N	7,86	8,04	8,00 „ .

In Äther und Alkohol ist die Verbindung leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Symm. p-Methoxydibenzylhydrazin und Benzoylchlorid.

I. 2,7 g symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden mit 3,4 g Benzoylchlorid zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung wurde sodann mit wenig absolutem Alkohol aufgekocht und nach dem Wiedererkalten der weiße, unlösliche Niederschlag abgesaugt. Seine Menge betrug 1,3 g. Durch die Löslichkeit in heißem Wasser, den F.P. 237° und die übrigen Eigenschaften erwies sich die erhaltene Substanz als salzsaures symm. p-Methoxydibenzylhydrazin.

Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Eindampfen einen dicken Sirup, der auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

II. Eine warme Lösung von 2,7 g symm. p-Methoxydibenzylhydrazin in 14 ccm natriumtrockenem Benzol lieferte auf Zusatz von 3,4 g Benzoyl-

chlorid unter lebhafter Reaktion sofort einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der jedenfalls aus dem salzsauren Salz der Base bestand. Beim Kochen der Mischung am Rückflußkühler entwickelte sich Chlorwasserstoff; nach 18stündigem Erhitzen war die ausgeschiedene Substanz fast völlig wieder in Lösung gegangen. Von einem geringen Rückstand wurde nunmehr abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eingedunstet. Hierbei blieb eine schellackähnliche, klebrige Masse zurück; es gelang nicht, durch längeres Stehenlassen oder Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln eine feste Verbindung daraus zu isolieren.

Symm. p-Methoxydibenzylhydrazin und Pikrinsäure.

2,7 g symm. p-Methoxydibenzylhydrazin wurden in 27 ccm Benzol gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2,3 g Pikrinsäure in 23 ccm Benzol hinzugefügt. Die Mischung trübte sich sofort unter Abscheidung eines gelben Öls, das sich allmählich rot färbte, aber auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Reduktion von p-Methoxybenzaldazin in saurer Lösung.

Salzsaures p-Methoxydibenzylamin (Dianisylamin), $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$, HCl.

26,8 g Anisaldazin und 78 g Zinkstaub wurden innig miteinander verrieben und die Mischung zusammen mit einer Lösung von 42 g Eisessig in 270 ccm 96prozent. Alkohol allmählich in fünf Portionen im Verlaufe von $1^1/_2$ Stunde in 270 ccm siedenden Alkohol eingetragen. Das Gemisch wurde noch weitere zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die alkoholische Lösung von dem unverbrauchten Zinkstaub abgegossen, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und so lange ganz konzentrierte Natronlauge zugefügt, bis das anfangs gebildete Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging. Die ölig abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Kali getrocknet.

Beim Einleiten von trockener Kohlensäure blieb die ätherische Lösung klar — Abwesenheit von primärem Anisylamin[1]) —; beim Sättigen mit Salzsäuregas unter Kühlung fiel salzsaures Dianisylamin aus als dichter, aus glänzenden Schüppchen bestehender Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 15,7 g, entsprechend 53,5%.

[1]) Goldschmidt und Polonowska, Ber. 20, 2409 (1887).

Das so erhaltene Salz schmolz zunächst unscharf zwischen 230° und 240°; beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser schied sich fast die ganze Substanz in flachen, weißen Prismen wieder ab. Letztere schmolzen nunmehr scharf bei 245° unter Zersetzung; Steinhart[1]) gibt den F.P. des auf anderem Wege erhaltenen salzsauren Dianisylamins zu 243° an. Die Analyse des umkrystallisierten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3441 g gaben 15,0 ccm N bei 19° und 744 mm.
0,3602 g gaben 15,0 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_2NCl$ (293,6):	Gef.: I.	II.
N	4,77	4,88	4,71 %.

Salpetersaures Dianisylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_3$.

Steinhart[2]) hat bereits erwähnt, daß Dianisylamin ein schwer lösliches Nitrat bildet, aber dasselbe nicht weiter untersucht.

2,95 g salzsaures Dianisylamin wurden in 150 ccm warmem Wasser gelöst und 25 g konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Aus der klaren Lösung schied sich beim Erkalten das salpetersaure Salz ab in feinen, weißen Nadeln. Diese wurden abgesaugt, gut mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet; ihre Menge betrug 2,7 g, entsprechend 84%. Aus der heißen Lösung des Salzes in 50 ccm Wasser fielen beim Erkalten 2,4 g in feinen Nadeln wieder aus. F.P. 171° unter Zersetzung.

0,1028 g gaben 0,2261 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,2617 g gaben 20,2 ccm N bei 18° und 759 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_5N_2$ (320,2):	Gef.:
C	59,97	59,98 %
H	6,29	6,49 „
N	8,75	8,85 „.

Salpetrigsaures Dianisylamin, $(CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH, HNO_2$.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der warmen wäßrigen Lösung von salzsaurem Dianisylamin erhielt Steinhart[3]) einen

[1]) Ann. 241, 334 (1887). [2]) Ebenda.
[3]) Ebenda.

weißen Niederschlag, der sich beim Schütteln zu einer hellgelben Masse zusammenballte; diese lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln von Nitrosodianisylamin vom F.P. 80°.

Wie sich aus dem folgenden ergibt, entsteht hierbei als Zwischenprodukt ein sehr beständiges salpetrigsaures Salz.

Eine wieder erkaltete Lösung von 2,95 g salzsaurem Dianisylamin in 350 ccm Wasser wird mit einer wäßrigen Lösung von 1,4 g Natriumnitrit versetzt. Dabei scheidet sich sofort ein dicker, weißer Niederschlag ab; dieser wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,5 g. Das so gewonnene salpetrigsaure Dianisylamin schmilzt bei 147° unter lebhafter Zersetzung und läßt sich aus heißem Alkohol unverändert umkrystallisieren.

Die erhaltene Menge (2,5 g) wurde mit 20 ccm absolutem Alkohol bis eben zur Lösung erwärmt, beim Erkalten fielen 1,8 g wieder aus in farblosen, glänzenden Prismen, die bei der gleichen Temperatur wie das Rohprodukt schmolzen und bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferten:

0,1507 g gaben 0,3518 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$ (304,2):	Gef.:
C	63,12	63,67 %
H	6,63	6,46 „

Das alkoholische Filtrat wurde mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; die Lösung färbte sich dabei dunkelgelb. Nach dem Einengen schied sich beim Erkalten Nitrosodianisylamin ab in gelben Nadeln, die den angegebenen F.P. 80° zeigten.

Reduktion von Piperonaldazin in alkalischer Lösung.

Im Anschluß an die Reduktion von Oxybenzaldazinen und deren Alkyläthern wurde auch der Methylenäther des 3,4-Dioxybenzaldazins, das Piperonaldazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, der Reduktion in alkalischer Lösung unterworfen. Piperonaldazin ist in Alkohol noch bedeutend schwerer löslich als Anisaldazin — 1 Teil erfordert etwa 330 Teile siedenden Alkohol zur Lösung —, läßt sich aber gleichwohl bei 15—48stündigem Kochen mit Alkohol und überschüssigem

Natriumamalgam zunächst zu Piperonylpiperonalhydrazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, und weiter zu symm. Dipiperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$, reduzieren; beides sind gut krystallisierende, an der Luft aber nur kurze Zeit haltbare Substanzen. Aus Piperonylpiperonalhydrazon wurde durch Hydrolyse Piperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$, gewonnen, eine in freiem Zustande wenig beständige, flüssige Base vom typischen Verhalten der primären Benzylhydrazine.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Anlagerung von Säuren und von Brom an Piperonaldazin näher untersucht. Aus der rotgelben Lösung des Azins in warmer konzentrierter Salzsäure scheidet sich beim Erkalten Piperonaldazinmonohydrochlorid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2, HCl$, in dunkelgelben Blättchen aus; in gleicher Weise wurde mit 30prozent. Schwefelsäure Piperonaldazinsulfat dargestellt. Von diesen Salzen wird ersteres durch Wasser schon in der Kälte langsam, letzteres sofort wieder in die Komponenten gespalten. Beim Sättigen einer Lösung des Azins in Chloroform mit gasförmiger Salzsäure entsteht das zitronengelbe Piperonaldazindihydrochlorid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2, 2HCl$; dieses geht leicht unter Verlust von 1 Mol. Chlorwasserstoff in obiges Monohydrochlorid über.

Auch Brom vermag Piperonaldazin anzulagern; das reine Piperonaldazintetrabromid entsteht aber nur bei direkter Einwirkung von Brom auf die feste Substanz unter Eiskühlung, während bei Anwendung einer Lösung des Azins in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bromärmere Produkte erhalten werden. Mit Aceton liefert das rote Tetrabromid das hellgelbe Piperonaldazindihydrobromid und Monobromaceton nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Piperonaldazintetrabromid}}{CH_2O_2:C_6H_3.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_3:O_2CH_2} + 2\underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3}$$
$$= \underset{\text{Piperonaldazindihydrobromid}}{CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2, 2HBr} + 2\underset{\text{Monobromaceton.}}{CH_2Br.CO.CH_3}$$

Die Fähigkeit der aromatischen Aldazine zur Addition von Brom wird von der Stellung der in den Kern eingetretenen Substituenten beeinflußt. Während Benzaldazin selbst leicht

4 Atome Brom aufnimmt[1]), zeigen nach bisher noch nicht veröffentlichten Versuchen von Herrn Gustav Sprenger die drei isomeren Nitrobenzaldazine folgendes Verhalten: o-Nitrobenzaldazin addiert leicht 4 Atome Brom, m-Nitrobenzaldazin liefert ein Gemisch der Tetra- und Dibromverbindung, p-Nitrobenzaldazin dagegen vermag kaum mehr Brom aufzunehmen. Analog o-Nitrobenzaldazin addiert auch o-Chlorbenzaldazin leicht 4 Atome Brom. Piperonaldazin liefert als m, p-Derivat nur schwer, unter Ausschluß von Lösungsmitteln, das zugehörige Tetrabromid, während das unsubstituierte α-Naphtaldazin, $C_{10}H_7.CH:N.N:CH.C_{10}H_7$, gleich Benzaldazin bereits in Lösung glatt 4 Bromatome addiert.

Piperonaldazin und Piperonylpiperonalhydrazon

(nach Versuchen von Herrn **Leo Frank Guttmann**).[2])

Piperonaldazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$

Eine Lösung von 50 g Piperonal in wenig Alkohol wird zu einer heißen Lösung von 22 g Hydrazinsulfat in 1 l Wasser allmählich zugegeben und das Gemisch unter öfterem Umschütteln noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit 4 l kaltem Wasser verdünnt, das in hellgelben Flocken abgeschiedene Piperonaldazin abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 49 g. Aus heißem 95 prozent. Alkohol erhält man feine, hellgelbe Nadeln, die bei 201,5° schmelzen.

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Vorländer[3]), von Ciusa und Agostinelli[4]) und von Knöpfer[5]) dargestellt, die einen F.P. von 202°—203° fanden.

0,2041 g gaben 0,4869 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,0857 g gaben 7,1 ccm N bei 14° und 741 mm.

---

[1]) Curtius und Quedenfeldt, dies. Journ. [2] 58, 385 (1898).

[2]) Vgl. Leo Frank Guttmann, „Über Piperonaldazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von H. Moriell.

[3]) Ber. 39, 807 (1906).

[4]) Chem. Centralbl. 1906, II, 1249.

[5]) Mon. 30, 33 (1909).

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (296,1):	Gef.:
C	64,84	65,05 %
H	4,08	4,12 „
N	9,46	9,49 „ .

Piperonaldazin ist in etwa 330 Teilen siedendem 95prozent. Alkohol löslich, in kaltem Alkohol ist es unlöslich, ebenso in Äther; in heißem Benzol und Ligroin ist es ziemlich löslich, noch leichter in Tetrachlorkohlenstoff und Aceton und besonders in Chloroform, von dem es in der Wärme etwa 30 Teile zur Lösung erfordert.

Piperonaldazinmonohydrochlorid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, HCl.

Piperonaldazin löst sich leicht in warmer konzentrierter Salzsäure mit rotgelber Farbe. Beim Erkalten scheiden sich dunkelgelbe Blättchen aus. Diese werden scharf abgesaugt und mehrere Tage lang im Vakuumexsiccator stehen gelassen, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. F.P. 207°.

Das Salz ist relativ beständig, indem es ohne Veränderung bei 98° getrocknet werden kann. Durch Wasser und Alkohol wird es dagegen sofort unter Salzsäureabspaltung zersetzt und in das Aldazin zurückverwandelt.

0,2573 g gaben 19,1 ccm N bei 19° und 752 mm.
0,1450 g gaben 0,0617 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl$ (332,6):	Gef.:
N	8,43	8,44 %
Cl	10,66	10,52 „ .

Piperonaldazindihydrochlorid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, 2 HCl.

Piperonaldazin wird in warmem Chloroform gelöst und bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich zunächst tief gelb; dann scheidet sich das Dihydrochlorid als gelber Niederschlag aus. F.P. 213°.

0,1890 g gaben 0,1286 g AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2$ (369,0):	Gef.:
Cl	19,21	16,82 %.

Piperonaldazindihydrochlorid verliert leicht Salzsäure und geht dabei zunächst in das beständigere Monohydrochlorid über.

Mit Alkohol und Wasser behandelt, gibt es alle Salzsäure ab unter Bildung von Piperonaldazin.

Piperonaldazinsulfat,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2, H_2SO_4$.

Fällt beim Erkalten einer Lösung von Piperonaldazin in heißer 30prozent. Schwefelsäure als feiner, tiefgelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und gut mit Aceton ausgewaschen. F. P. 214°. Bei der Analyse wurde stets etwas zu viel Schwefelsäure gefunden.

0,1041 g gaben 0,0658 g $BaSO_4$.
0,1826 g gaben 0,1145 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2S$ (394,2):	Gef.:	
SO_4	24,37	26,00	25,80%

Man kann das Salz auch durch Verreiben von Piperonaldazin mit 30prozent. Schwefelsäure und Stehenlassen erhalten. Das Produkt wird abgesaugt und mit trockenem Aceton und Äther gewaschen. Es bildet danach ein gelbrotes Pulver, das bei 221° unter Zersetzung schmilzt.

0,2483 g gaben 0,1421 g $BaSO_4$.

Ber.: SO_4 24,37 Gef.: 23,54%.

Mit viel Wasser liefert das Salz sofort Piperonaldazin.

Piperonaldazintetrabromid,
$CH_2O_2:C_6H_3.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_3:O_2CH_2$.

Piperonaldazin wurde in eiskaltem trockenen Chloroform gelöst und eine Lösung von überschüssigem trockenen Brom in Chloroform hinzugefügt. Nach einiger Zeit fiel ein dunkelroter Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit trockenem Chloroform gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Bei Präparaten verschiedener Darstellung wurden gefunden 40,12, 37,56, 43,72, 41,74% Brom, während sich für das Tetrabromid 51,93% Brom berechnen. Die Schmelzpunkte dieser Produkte lagen gegen 185°. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das 4—8fache der berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung die heiße Lösung von Piperonaldazin in Tetrachlorkohlenstoff langsam eintropfen gelassen. Auch diese Produkte enthielten stets zu wenig Brom: 39,50, 42,17, 39,28, 37,43% Brom. Die Schmelz-

punkte lagen wieder zwischen 185° und 186°. Die Darstellung reinen Tetrabromids gelingt aber wie folgt: Festes Piperonaldazin wird in Eis gekühlt und trockenes Brom langsam zugetropft. Die Mischung wird mit einem Glasstab gut durchgerührt. Bei sorgfältiger Kühlung entwickelt sich kein Bromwasserstoff. Die rotbraune Masse wird dann mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Man erhält so ein rotes Pulver, das bei 185° unter Zersetzung schmilzt.

0,1137 g gaben nach Carius 0,1374 g AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4$ (615,9):	Gef.:
Br	51,93	51,43 %.

Läßt man das Brom zu lange einwirken oder tritt Bromwasserstoffentwicklung auf, so erhält man Produkte, die bei 182°—183° schmelzen und 54,39 bzw. 56,16 % Brom enthielten. Versucht man die Heftigkeit der Reaktion dadurch zu mildern, daß man das Piperonaldazin mit etwas Tetrachlorkohlenstoff überschichtet, so entstehen bromärmere, orangefarbene Produkte mit einem Gehalt von 47—49 % Brom.

Piperonaldazindihydrobromid,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, 2 HBr.

Wird Tetrabrompiperonaldazin mit reinem, trockenem Aceton geschüttelt, so wird die rote Substanz hellgelb, während zugleich der furchtbare, zu Tränen reizende Geruch des Monobromacetons auftritt. Das so erhaltene Piperonaldazindihydrobromid wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gelbes, krystallinisches Pulver.

0,0874 g gaben nach Carius 0,0695 g AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ (458,1):	Gef.:
Br	34,91	33,84 %.

Durch Wasser wird die Verbindung in Piperonaldazin und Bromwasserstoff zerlegt.

Piperonaldazinmonohydrobromid,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, HBr.

Entsteht beim Schütteln unvollständig bromierten Piperonaldazins mit gewöhnlichem Aceton als gelbes, krystallinisches Pulver vom F.P. 216°.

0,2539 g gaben 0,1265 g AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2Br$ (377,1):	Gef.:
Br	21,20	21,20 %

Zerfällt mit Wasser in Piperonaldazin und Bromwasserstoff.

Piperonylpiperonalhydrazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$.

In 1 kg Alkohol werden 50 g Piperonaldazin und 400 bis 500 g 3—4prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gegen 15 Stunden lang erhitzt, bis das Azin eben vollständig in Lösung gegangen ist. Sollte etwas ungelöst bleiben, so werden noch etwa 50 g Amalgam zugefügt und weiter bis zur völligen Lösung des Azins erhitzt. Die hellgelbe Flüssigkeit wird alsdann in 3 l Wasser gegossen, wobei sich Piperonylpiperonalhydrazon als weißer Niederschlag abscheidet. Dieser wird nach 12stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 90prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, flimmernde, weiße Blättchen und Nadeln, die zu fächerähnlichen Büscheln vereinigt sind, bei 109° sintern und bei 116° unter Zersetzung schmelzen. Nochmaliges Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht. Die Substanz färbt sich an der Luft rasch gelb und wird selbst im Vakuumexsiccator nach einigen Stunden ganz klebrig.

I. 0,1018 g gaben 0,2415 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,1976 g gaben 16,05 ccm N bei 17° und 749 mm.
II. 0,1869 g gaben 0,4312 g CO_2 und 0,0801 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (298,1):	Gef.: I.	II.
C	64,40	64,70	62,92 %
H	4,73	5,38	4,79 „
N	9,40	9,29	— „ .

Piperonylpiperonalhydrazon ist in heißem verdünnten Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem; in Äther und Ligroin ist es schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$.

5 g frisch dargestelltes Piperonylpiperonalhydrazon werden in 300 ccm heißem Alkohol gelöst und die wieder erkaltete

Flüssigkeit mit der berechneten Menge Natriumnitrit (1,25 g) in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein teigiger, hellgelber Körper aus. Dieser wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Erhalten 4,5 g, entsprechend einer Ausbeute von 82%.

Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhält man schöne, hellgelbe Nadeln, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen und die Liebermannsche Reaktion zeigen. In Wasser, Äther und Ligroin ist die Substanz unlöslich, in Alkohol auch in der Wärme schwer löslich, dagegen leicht in heißem Aceton oder Benzol; aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in gelben Warzen ab.

I. 0,1243 g gaben 0,2676 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.
0,1168 g gaben 13,6 ccm N bei 18° und 746 mm.
II. 0,1248 g gaben 0,2690 g CO_2 und 0,0443 g H_2O.
0,1449 g gaben 16,1 ccm N bei 19° und 757 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_5N_2$ (327,1):	Gef.: I.	II.
C	58,69	58,72	58,79%
H	4,00	3,75	3,97 „
N	12,85	13,19	12,73 „

Acetylpiperonylpiperonalhydrazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(C_2H_3O).N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$.

4 g Piperonylpiperonalhydrazon wurden mit Essigsäureanhydrid übergossen, wobei sich unter Erwärmung ein hellgelber Körper abschied. Dieser ging beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade wieder in Lösung. Das nunmehr beim Erkalten ausgeschiedene hellgelbe Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine, flache, zu Gruppen vereinigte Tafeln erhalten von weißer Farbe mit einem Stich ins Gelbe. F. P. 146°. Ausbeute: 4 g, entsprechend 88%.

0,2307 g gaben 16,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5N_2$ (340,1):	Gef.:
N	8,24	8,29%.

Acetylpiperonylpiperonalhydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol, Aceton und heißem Eisessig.

Benzoylpiperonylpiperonalhydrazon, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(C_7H_5O).N:CH.C_6H_3:O_2CH_2$.

3 g Piperonylpiperonalhydrazon wurden in warmem Alkohol gelöst und 1,5 g Benzoylchlorid zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich gelb. Auf Zusatz von Natronlauge fiel ein dichter, weißer Niederschlag aus, der sich beim Verdünnen mit Wasser noch vermehrte. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und aus 95prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so äußerst feine, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 125° schmolzen. Die Ausbeute betrug 3,5 g, entsprechend 87 %.

0,2478 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 759 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_5N_2$ (402,2):	Gef.:
N	6,97	7,04 %.

Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Ligroin, leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Aceton.

Salzsaures Piperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$, HCl.

Das nach dem vorigen[1]) aus 50 g Piperonaldazin gewonnene Hydrazon (Rohprodukt) wird in einem geräumigen Rundkolben mit $1^1/_2$ Liter Wasser übergossen, 20 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis im Destillat mit Hydrazinsulfat kein Piperonal mehr nachweisbar ist; dabei ist zu beachten, daß in sehr verdünnter Lösung die Fällung des Aldazins oft erst nach 15 Minuten eintritt. Die Destillation dauert gegen 12 Stunden, wobei 8—12 Liter Wasser übergehen.

Die salzsaure Lösung wird von unverändertem Aldazin und etwas Harz abfiltriert. Wesentliche Harzbildung, die die Ausbeute sehr verschlechtert, tritt nur dann ein, wenn die Salzsäure zu konzentriert war, oder wenn das Hydrazon vor der Behandlung mit Wasserdampf zu lange mit der Salzsäure gestanden hatte.

Die filtrierte Lösung des salzsauren Piperonylhydrazins wird im Vakuum bei 40°—50° eingedampft und der weiße,

[1]) Siehe oben S. 461.

krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so feine, weiße Nadeln, die abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. F. P. 173,5°.

Erhalten werden bei der ersten Krystallisation 21 g salzsaures Piperonylhydrazin, was einer Ausbeute von 62% entspricht. Die alkoholische Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in viel heißem Wasser unter Zusatz verdünnter Salzsäure gelöst und erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Harz wird abfiltriert, das Filtrat wieder im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so noch 5—6 g reines Salz. Die Ausbeute steigt daher bis zu 79%.

Trotz mehrfachen Umkrystallisierens gaben verschiedene Präparate bei der Analyse stets etwas zu viel Kohlenstoff.

I. 0,1171 g gaben 0,2067 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,0849 g gaben 10,2 ccm N bei 19° und 754 mm.
0,1940 g gaben 0,1339 g AgCl.

II. 0,1520 g gaben 0,2685 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (202,6):	Gef.: I.	II.
C	47,39	48,14	48,18 %
H	5,47	5,92	5,63 „
N	13,83	13,70	— „
Cl	17,50	17,07	— „

Piperonylhydrazinmonochlorid ist, wenn rein, an der Luft beständig, anderenfalls färbt es sich leicht gelb. Es ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwerer, in Wasser schwer löslich, in Benzol, Äther, Ligroin und Aceton unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte.

Das Salz wurde in der eben nötigen Menge warmen absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich ein weißer, körniger Niederschlag abschied. Dieser wurde scharf abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. F. P. 189°. Das Produkt schmolz also höher als obiges Monochlorid. Der Gehalt an Salzsäure lag ungefähr in der Mitte zwischen den für Mono- und Bichlorid berechneten Werten.

0,1353 g gaben 0,1330 g AgCl.

	Ber. für Monochlorid, $C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (202,6):	Ber. für Bichlorid, $C_8H_{12}O_2N_2Cl_2$ (239,0):
Cl	17,50	29,66 %

Gef.: Cl 24,30 %.

Dieses Salz ist in Alkohol schwerer löslich wie das Monochlorid. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war es beinahe vollständig in letzteres umgewandelt.

Bei dem Versuche, durch Erhitzen von Piperonylhydrazinmonochlorid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung des Piperonylhydrazins darzustellen, wurde ein braun gefärbter Sirup erhalten, der bei der Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln stets ölig wieder ausfiel.

Dagegen ergab die Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Piperonylhydrazin nach Schotten-Baumann ein gut krystallisierendes Produkt, das indessen der Analyse zufolge wahrscheinlich ein Gemisch der Mono- und Dibenzoylverbindung darstellte.

I. Eine wäßrige Lösung von 5 g salzsaurem Piperonylhydrazin wurde mit 7,5 g Benzoylchlorid versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter häufigem Umschütteln gelinde erwärmt. Das ölig ausgeschiedene Produkt wurde nach dem Erstarren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so mikroskopische, weiße, verfilzte Nädelchen, die die Flüssigkeit gallertartig erfüllen. F. P. der einmal umkrystallisierten Substanz: 191°.

0,1540 g gaben 11,4 ccm N bei 16° und 754 mm.

II. Bei einem zweiten Versuch wurde das Rohprodukt dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; die Substanz schmolz darnach unter vorherigem Sintern bereits bei 153°.

0,2070 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Ber. für Monobenzoylverbindung, $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,1):	Ber. für Dibenzoylverbindung, $C_{22}H_{18}O_4N_2$ (374,2):
N	10,37	7,49 %

Gef.: N I. 8,56 II. 8,40 %.

Piperonylhydrazinpikrat,

$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH + C_2H_5OH$.

Heiße wäßrige Lösungen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Piperonylhydrazin und Pikrinsäure wurden zusammengegeben. Beim Erkalten schieden sich gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schöne, gelbe Nadeln erhalten vom F. P. 138,5°. Diese enthalten 1 Mol. Krystallalkohol, der durch Kochen mit Wasser im Destillate als Jodoform nachgewiesen wurde. Derselbe entweicht beim Erhitzen auf 98°; aber auch bei längerem Aufbewahren

im Vakuumexsiccator wurde das Salz rotgelb und nahm dabei an Gewicht ab.

I. 0,1608 g gaben 22,3 ccm N bei 14° und 744 mm.
0,1202 g verloren bei 98° in 3½ Stunden 0,0120 g.
II. 0,1337 g gaben 18,3 ccm N bei 14° und 754 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_9N_5 + C_2H_6O$ (441,2):	Gef.: I.	II.
N	15,88	15,97	15,98 %
C_2H_6O	10,44	9,98	— „ .

0,0938 g der getrockneten Substanz gaben 14,5 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_9N_5$ (395,1):	Gef.:
N	17,73	17,78 %.

Das alkoholfreie Pikrat ist rotgelb gefärbt und schmilzt bei 140,5° bis 141° unter Zersetzung.

Pikrinsaures Piperonylhydrazin ist in heißem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer, in kaltem Wasser ziemlich löslich; in Benzol und Aceton ist es leicht löslich, in Äther und Ligroin unlöslich. Auf dem Platinspatel erhitzt, brennt die Substanz ruhig ab.

Piperonylsemicarbazid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(NH_2).CO.NH_2$.[1])

Scheidet sich beim Zusammenbringen berechneter Mengen von cyansaurem Kali und salzsaurem Piperonylhydrazin in warmer konzentrierter wäßriger Lösung sofort als weißer, dichter Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Durch Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol erhält man schöne, schneeweiße Nädelchen vom F. P. 175°.

0,1215 g gaben 21,6 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N_3$ (209,1):	Gef.:
N	20,10	20,25 %.

[1]) Eine isomere Verbindung, welche den Piperonylrest am β-Stickstoff enthält, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.\overset{\beta}{N}H.\overset{\alpha}{N}H.CO.NH_2$, erhielten neuerdings Rupe und Oestreicher [Ber. 45, 31 (1912)] durch Reduktion von Piperonalsemicarbazon. Auch die in analoger Weise dargestellten Benzyl-, p-Methylbenzyl- und Diphenylmethylsemicarbazide (das. S. 26, 28 und 34) sind verschieden von den von mir und meinen Schülern durch Vereinigung der entsprechenden substituierten Hydrazine mit Cyansäure gewonnenen Verbindungen [dies. Journ. [2] 62, 97 und 110 (1900); 67, 171 (1903)]. Daß letztere im Sinne der zuerst von Busch, Opfermann und Walther [Ber. 37, 2818 (1904)] ausgesprochenen Ansicht als α-Derivate zu betrachten sind, wird hierdurch aufs neue bestätigt.

Piperonylsemicarbazid ist schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Piperonylphenylthiosemicarbazid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(NH_2).CS.NH.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 5 g salzsaurem Piperonylhydrazin in 100 ccm warmen Alkohol wurden zuerst 2 g Kaliumhydroxyd und hierauf 3,5 g Phenylsenföl, in je 50 ccm Alkohol gelöst, hinzugefügt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und vom Chlorkalium abfiltriert. Beim Erkalten schied sich ein weißer Niederschlag in reichlicher Menge ab; aus dem Filtrat hiervon fiel beim Verdünnen mit Wasser eine weitere Menge aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße Nädelchen erhalten vom F. P. 153,5°.

0,1118 g gaben 13,5 ccm N bei 13° und 744 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N_3S$ (301,2):	Gef.:
N	13,95	13,97 %.

Piperonylphenylthiosemicarbazid ist leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Äther.

Nitrosopiperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(NO).NH_2$.

5 g salzsaures Piperonylhydrazin wurden in heißem Wasser gelöst und die etwas erkaltete Flüssigkeit mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt, wobei das Nitrosoderivat in weißen Nadeln sich abschied. Diese wurden nach völligem Erkalten abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Erhalten 2,5 g; die Mutterlauge gab beim Eindampfen weitere 1,5 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden schöne, feine, lange Nadeln erhalten vom F. P. 91°.

Die Analysen I und II sind mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt, zu Analyse III war die Substanz nochmals umkrystallisiert worden.

I. 0,1609 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 745 mm.
II. 0,1231 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 759 mm.
III. 0,0731 g gaben 13,9 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Ber. für $C_9H_9O_3N_3$ (195,1):	Gef.:
N	21,54	I. 20,89 II. 21,16 III. 21,48 %.

Nitrosopiperonylhydrazin ist leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem; aus heißer konzentrierter wäßriger Lösung scheidet es sich beim Erkalten zunächst ölig ab. Aus Ligroin, in dem es auch in der Wärme schwer löslich ist, krystallisiert es in feinen Nadeln.

Kondensation mit Piperonal. 1,0 g Nitrosopiperonylhydrazin wurde in Wasser gelöst und eine alkoholische Lösung von 0,77 g Piperonal hinzugefügt. Auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure schied sich sofort Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon in gelben Flocken ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, den früher angegebenen F. P. 145° zeigten.

0,1213 g gaben 0,2609 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,0804 g gaben 9,1 ccm N bei 18° und 745 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_5N_3$ (327,1):	Gef.:
C	58,69	58,66 %
H	4,00	4,52 „
N	12,85	12,81 „ .

Piperonylazid, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N_3$.

10 g Nitrosopiperonylhydrazin wurden in einem Rundkolben mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) übergossen und ca. eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging das gebildete Azid als farbloses Öl über. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert, wobei Piperonylazid als schwach hellgelbes, aromatisch riechendes Öl unter 15 mm Druck bei 142° überging. Ausbeute: etwas über 3 g.

Bei den Analysen verschiedener, frisch dargestellter Präparate, die alle gleich und konstant siedeten, wurde trotz größter Vorsicht immer bedeutend zu wenig Stickstoff gefunden.[1])

Es wurde im offenen Rohr verbrannt und die Luft durch gut vorgekühlte Kohlensäure verdrängt; das Azid war in einer Glaskugel abgewogen, deren Spitze in feines Kupferoxyd eintauchte. Da sich viel Kohle bildete, wurde bei Analyse V die Kugel mit der Kohle nach der

[1]) Vgl. dazu das analoge Verhalten des p-Methoxybenzylazids, S. 447.

Verbrennung zerbrochen, mit Kupferoxyd verrieben und dann von neuem verbrannt, wobei indessen nur mehr Spuren Stickstoff erhalten wurden.

I. 0,0798 g gaben 10,8 ccm N bei 22° und 760 mm.
II. 0,1289 g gaben 20,0 ccm N bei 22° und 760 mm.
III. 0,1004 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 740 mm.
IV. 0,1402 g gaben 18,6 ccm N bei 23° und 742 mm.
V. 0,0808 g gaben 10,5 ccm N und die zurückgebliebene Kohle weiter noch 0,5 ccm N bei 17° und 753 mm.

	Ber. für $C_8H_7O_2N_3$ (177,1):	Gef.: I.	II.	III.	IV.	V.
N	23,73	15,33	17,58	14,33	14,60	15,65 %

Piperonylazid verpufft beim Erhitzen im Röhrchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Verhalten gegen Alkalien. Das Azid ist gegen Alkalien auch bei längerem Kochen völlig beständig.

I. 1 g Azid wurde mit einer Lösung von 1 g reinem, chlorfreiem Natron in 7 ccm Wasser fünf Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in vorgelegte $^1/_{10}$ n-Natronlauge überdestilliert. Der Titer des Destillats blieb unverändert; es war somit keine Stickstoffwasserstoffsäure übergegangen.

II. Zwei Tropfen Azid wurden eine halbe Stunde lang mit konzentrierter reiner, chlorfreier Natronlauge gekocht. Die Lösung wurde mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt; es entstand nicht die geringste Trübung von Stickstoffsilber.

Zersetzung mit Schwefelsäure. Vorversuche ergaben, daß 50prozent. Schwefelsäure auf Piperonylazid unter starker Verkohlung einwirkt, daß sich dagegen 30prozent. Säure am besten zur Zersetzung eignet. Als Zersetzungsprodukte entstehen hierbei, wie aus folgendem Hauptversuch hervorgeht, Stickstoff, Formaldehyd, Stickstoffwasserstoffsäure, Piperonal, Ammoniak und eine feste Base, welche jedenfalls 3,4-Methylendioxyanilin darstellt.

6 g Piperonylazid wurden mit 65 ccm 30prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler 24 Stunden lang gekocht, bis die Gasentwicklung beendigt war. Am Anfang der Reaktion trat deutlich Geruch nach Formaldehyd auf. Die entwickelten Gase passierten einen mit Wasser gefüllten Liebigschen Kaliapparat. Das vorgelegte Wasser nahm stark saure Reaktion und den heftigen, charakteristischen Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure an; es gab ferner mit Silbernitrat einen dicken, weißen, explosiven Niederschlag von Stickstoffsilber.

Aus der rotbraunen schwefelsauren Lösung hatten sich reichliche Mengen eines braunen Harzes ausgeschieden. Die Flüssigkeit roch deutlich nach Piperonal. Dieses wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das so erhaltene Piperonaldazin abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,10 g Piperonaldazin, entsprechend 21,9%.

Die saure Flüssigkeit wurde nach dem Behandeln mit Wasserdampf durch Filtrieren vom Harz befreit und mit Natronlauge übersättigt; dabei fiel etwas graugelbe Substanz aus, während zugleich Geruch nach Ammoniak auftrat. Es wurde nun wieder Wasserdampf eingeleitet und das alkalisch reagierende Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen; beim Eindampfen der salzsauren Lösung hinterblieben 0,65 g. Zur Trennung wurde der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert; hierbei blieben 0,31 g Ammoniumchlorid ungelöst, entsprechend 17,1% des angewandten Azids, während die alkoholischen Auszüge beim Eindampfen 0,34 g Salz lieferten. Letzteres wurde in Wasser gelöst und mit viel Natronlauge übersättigt. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert und in die ätherische Lösung trockene Kohlensäure eingeleitet; die erwartete Abscheidung von kohlensaurem 3,4-Methylendioxybenzylamin[1]) trat dabei nicht ein. Der Äther wurde nunmehr verdampft; es blieb eine geringe Menge eines weißen, festen Körpers zurück, der bei ungefähr 52° schmolz. Die erwartete Anilinbase, der Amidobrenzcatechinmethylenäther, schmilzt bei 44°—46°.[2])

Piperonylhydrazin und symm. Dipiperonylhydrazin

(nach Versuchen von Herrn **Josef Schmittmann**).[3])

Piperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH_2$.

20 g salzsaures Piperonylhydrazin werden mit der doppelten Menge von reinstem Kali, einigen Tropfen Wasser und 60—70 ccm Äther im Scheidetrichter zusammengebracht und das Gemisch mehrere Male durchgeschüttelt. Man gießt die klare ätherische Lösung ab, äthert den breiigen Rückstand nochmals aus und trocknet die ätherischen Auszüge unter Luftabschluß über Kali. Nach dem Verdunsten des Äthers im Exsiccator wird das zurückbleibende gelbliche Öl im Vakuum destilliert; es ist zweckmäßig, hierbei weder Siedesteinchen zu verwenden, noch

---

[1]) Mannich und Kuphal, Ber. 45, 318 (1912).

[2]) Rupe und v. Majewski, Ber. 33, 3403 (1900).

[3]) Vgl. Josef Schmittmann, „Über symmetrisches Dipiperonylhydrazin und Piperonylhydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

Luft durch eine Kapillare eintreten zu lassen. Unter 14 mm Druck geht bei 175°—180° Piperonylhydrazin als schwach gelblich gefärbtes, ziemlich dickes Öl über von ausgesprochen aminartigem, jedoch nicht unangenehmem Geruch. Das Öl kann in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden. Ausbeute: 5—7 g, entsprechend 30,5—42,7%.

Läßt man Piperonylhydrazin an der Luft stehen, so verwandelt es sich nach einiger Zeit in eine klebrige, gelbliche Masse. In einem zugeschmolzenen Glasröhrchen dagegen bleibt die Base lange Zeit flüssig.

Analyse I wurde mit frisch destillierter Base ausgeführt, Analyse II sechs Stunden später; die Substanz hatte nach dieser Zeit bereits deutlich Stickstoff verloren.

I. 0,2724 g gaben 0,5802 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.
0,1423 g gaben 20,5 ccm N bei 19° und 754 mm.
II. 0,1599 g gaben 22,4 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_2$ (166,1):	Gef.: I.	II.
C	57,80	50,09	— %
H	6,07	5,85	— „
N	16,87	16,43	16,06 „ .

Piperonylhydrazin ist in Äther, Benzol und absolutem Alkohol löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Die Base reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung aber erst in der Wärme. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein weißer Niederschlag des bereits S. 463 beschriebenen Monochlorhydrates vom F.P. 173,5°.

Analog dem von Wohl und Oesterlin[1]) für Benzylhydrazin angegebenen Verfahren — Destillation des salzsauren Salzes mit Kalk im Vakuum — läßt sich Piperonylhydrazin nicht darstellen, da hierbei starke Verkohlung eintritt.

α-Piperonylhydrazonpropionsäure, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.N:C(CH_3).CO_2H$.

5 g salzsaures Piperonylhydrazin und 2,2 g Brenztraubensäure werden in wäßriger Lösung längere Zeit geschüttelt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst; allmählich scheiden sich weiße Krystalle aus, die aus heißem Wasser umkrystallisiert

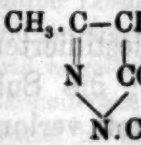
[1]) Ber. 33, 2739 (1900).

werden. Man erhält so glänzende, farblose Blättchen vom F.P. 143°. Ausbeute: 5 g, entsprechend 86%.

0,1366 g gaben 0,2816 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
0,1196 g gaben 12,6 ccm N bei 20° und 759 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (236,1):	Gef.:
C	55,90	56,22%
H	5,12	5,32 „
N	11,87	12,04 „ .

1-Piperonyl-3-methyl-5-pyrazolon,



Wird nur dann in reinem Zustande erhalten, wenn man von frisch dargestelltem Piperonylhydrazin und durch Destillation gereinigtem Acetessigester ausgeht und von beiden genau äquimolekulare Mengen zur Anwendung bringt.

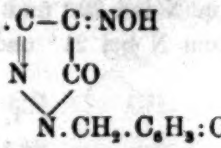
5 g reines, frisch destilliertes Piperonylhydrazin werden mit 3,915 g Acetessigester zusammengebracht und, da bei der Reaktion starke Wärmeentwicklung eintritt, gut mit Wasser gekühlt. Das so erhaltene, schwach gelb gefärbte Öl erstarrt bei mehrstündigem Stehen zu einem festen Kuchen. Das Produkt wird abgepreßt, in einer Schale mit Äther zerrieben, abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Man erhält so ein ganz farbloses Pulver und nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kleine Nädelchen, die bei 155° schmelzen. Ausbeute: 5,4 g, entsprechend 77%.

0,1278 g gaben 0,2893 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1590 g gaben 16,8 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (232,1):	Gef.:
C	62,04	61,74%
H	5,21	5,48 „
N	12,07	11,86 „ .

Das Pyrazolon, mit Wasser befeuchtet, rötet blaues Lackmuspapier. In Alkohol ist es löslich, in Wasser und Äther fast ganz unlöslich. Es löst sich ferner in Alkalien, wie auch in Säuren. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung gelbrot. Mit Silbernitrat gibt die alkoholische Lösung einen weißen Niederschlag des Silbersalzes.

1-Piperonyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



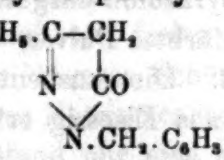
1-Piperonyl-3-methyl-5-pyrazolon wird in Eisessig gelöst und unter Eiskühlung nach und nach mit der berechneten Menge wäßriger Natriumnitritlösung versetzt. Das Gemisch färbt sich sofort hellgelb. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelber Körper aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man hellgelbe, mikrokrystallinische Nädelchen, die bei 161° schmelzen. 3 g Pyrazolon lieferten 2,5 g Isonitrosopyrazolon, entsprechend einer Ausbeute von 74%.

0,1260 g gaben 17,3 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_4N_3$ (261,1):	Gef.:
N	16,10	15,81%

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Natronlauge und Ammoniak, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Isonitrosopyrazolons Silbernitrat, so scheidet sich ein grünlichgelbes Silbersalz ab, welches sich nach einiger Zeit dunkler färbt.

1-Piperonyl-3-phenyl-5-pyrazolon,



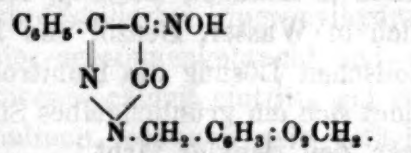
2 g frisch dargestelltes Piperonylhydrazin werden mit 2,3 g durch Destillation im Vakuum gereinigtem Benzoylessigester geschüttelt; Kühlung ist dabei nicht erforderlich, da die Reaktion unter nur ganz geringer Wärmeentwicklung verläuft. Das zunächst entstehende dickflüssige, hellgelbe Öl wird noch einige Stunden lang bis gegen 80° erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther durchgeschüttelt; hierbei scheidet sich, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, ein weißer Brei ab, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Das so erhaltene schneeweiße, mikrokrystalline Pulver wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. F.P. 144,5°. Ausbeute: 3,2 g, entsprechend 90% der Theorie.

I. 0,1132 g gaben 0,2886 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1424 g gaben 12 ccm N bei 22° und 758 mm.
II. 0,1532 g gaben 13,2 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_3N_2$ (294,1):	Gef.: I.	II.
C	69,36	69,53	— %
H	4,79	4,96	— „
N	9,53	9,52	9,73 „ .

1-Piperonyl-3-phenyl-5-pyrazolon ist in absolutem Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Äther. Auch Eisessig und konzentrierte Salzsäure, sowie Natronlauge und Ammoniak nehmen die Substanz leicht auf. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbrot. Fügt man zu einer Lösung des Pyrazolons in Eisessig Silbernitrat, so fällt ein Silbersalz als weißer Niederschlag aus.

1-Piperonyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



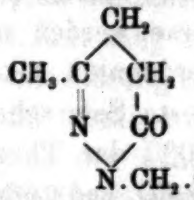
Wird analog dem S. 473 beschriebenen 1-Piperonyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon dargestellt. Das Rohprodukt bildet ein intensiv rot gefärbtes Pulver, welches bei 162° unter Gasentwicklung schmilzt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erleidet man aber große Verluste.

0,1241 g gaben 0,2878 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.
0,1240 g gaben 14,4 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N_3$ (323,1):	Gef.:
C	63,13	63,25 %
H	4,05	4,14 „
N	13,01	13,02 „ .

1-Piperonyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon ist löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Ligroin und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser. Es löst sich ferner in Natronlauge und Ammoniak. Aus der Lösung der Isonitrosoverbindung in Eisessig fällt mit Silbernitrat ein dichter, gelber Niederschlag aus.

1-Piperonyl-3-methylpyridazinon,



Bringt man frisch destilliertes Piperonylhydrazin mit der äquimolekularen Menge Lävulinsäureester zusammen, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark. Die erhaltene dicke, trübe Flüssigkeit verwandelt sich allmählich in einen weißen Brei, welcher nach mehrstündigem Erhitzen auf 70°—80° völlig erstarrt. Das Produkt wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so schöne, farblose, bis zu 1 cm lange Nadeln. F.P. 101°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1212 g gaben 0,2808 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.
0,1049 g gaben 11 ccm N bei 24° und 748 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (246,1):	Gef.:
C	63,38	63,19%
H	5,73	5,68 „
N	11,38	11,57 „ .

1-Piperonyl-3-methylpyridazinon ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser.

Bei dem Versuche, statt freien Piperonylhydrazins dessen salzsaures Salz durch längeres Schütteln der wäßrigen Lösung unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat mit Lävulinsäureester zu kondensieren, entstand nur eine ganz geringe Menge eines braunen Produkts, das sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen ließ und bedeutend niedriger schmolz, als die aus der freien Base erhaltene reine Verbindung.

Salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$, HCl.

50 g Piperonaldazin werden mit 1 l gewöhnlichem Alkohol und 1 kg 3—4prozent. Natriumamalgam 48 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter öfterem Umschütteln gekocht. Sollte nach dieser Zeit das Aldazin noch nicht klar gelöst sein, so ist noch mehr Amalgam hinzuzufügen. Die hellgelbe Lösung wird möglichst schnell vom Quecksilber abfiltriert

und erkalten gelassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin in schönen Krystallen ab. Diese werden nach einiger Zeit abgesaugt und aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Das mehrmals umkrystallisierte Salz schmilzt bei 223°. Ausbeute: 40 g, entsprechend 70% der Theorie.

I. 0,1550 g gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,1530 g gaben 11,2 ccm N bei 23° und 746 mm.
0,1574 g gaben nach Carius 0,0660 g AgCl.
II. 0,1974 g gaben 15,2 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$ (336,6):	Gef.: I.	II.
C	57,04	57,33	— %
H	5,09	5,41	— „
N	8,33	8,09	8,69 „
Cl	10,53	10,37	— „ .

Salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Bei Zimmertemperatur erfordert 1 Teil Salz etwa 250 Teile Wasser zur Lösung.

Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure wird salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin unter Abspaltung von Hydrazinsalz zersetzt, wie aus nachstehendem Versuch hervorgeht:

5 g salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin wurden in einem geräumigen Fraktionskolben zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salzsäure destilliert. Man ließ dabei aus einem Tropftrichter immer wieder neue Säure zufließen, bis der Rückstand im Kolben sich braun färbte. Es destillierte eine etwas trübe Flüssigkeit über, aus welcher sich auf Zusatz von Hydrazinsulfat kein Piperonaldazin ausschied.

Die im Fraktionskolben über dem festem Rückstand befindliche Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd versetzt. Der so entstehende gelbliche Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Vertreibung von Benzoesäure einige Zeit lang mit Wasser gekocht und das Benzaldazin nach dem Erkalten abfiltriert. Erhalten wurden 0,84 g Benzaldazin vom F.P. 93°, entsprechend 27% des angewandten Salzes.

Das bei der Destillation zurückgebliebene feste Produkt war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich und zersetzte sich erst bei sehr hoher Temperatur; eine einheitliche Substanz ließ sich daraus nicht isolieren.

Symm. Dipiperonylhydrazin,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$.

10 g reines salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin werden

im Scheidetrichter mit etwa 200 ccm Äther, 25—30 g reinem Kali und einigen Tropfen konzentrierter Kalilauge unter häufigem Schütteln einige Zeit lang stehen gelassen. Man gießt dann die klare ätherische Lösung ab, äthert den breiigen Rückstand nochmals aus und trocknet die ätherischen Auszüge über Kali. Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum hinterbleibt symm. Dipiperonylhydrazin in etwas gelblich gefärbten Blättchen, die bei 88° schmelzen. Man krystallisiert nochmals aus Äther um. Erhalten wurden 4 g, entsprechend einer Ausbeute von 45%.

I. 0,1480 g gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
0,2122 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 764 mm.
II. 0,1675 g gaben 14,1 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (300,1):	Gef.: I.	II.
C	63,97	64,31	— %
H	5,37	5,19	— „
N	9,34	9,56	9,74 „ .

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung in Benzol:

I. 0,129 g gaben in 20,647 g Benzol 0,106° Erniedrigung.
II. 0,260 g gaben in 20,647 g Benzol 0,218° Erniedrigung.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
M	300,1	300,6	294,6.

Symm. Dipiperonylhydrazin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung; Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert. Beim Aufbewahren an der Luft tritt innerhalb weniger Tage Zersetzung ein. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der frischen Base wird das salzsaure Salz vom F.P. 223° zurückerhalten.

Einwirkung von Quecksilberoxyd. Eine alkoholische Lösung von symm. Dipiperonylhydrazin wurde mit der berechneten Menge gelbem Quecksilberoxyd am Rückflußkühler auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Schon nach wenigen Minuten färbte sich das Quecksilberoxyd unter Gasentwicklung schwarz. Aus dem heißen Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser ein hellgelber Körper aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren beinahe farblos wurde und unscharf zwischen 35°—40° schmolz. Die Substanz wurde durch Überführung

in Piperonaldazin mittels Hydrazinsulfats als Piperonal erkannt.

Bei einem zweiten Versuch wurde die alkoholische Lösung der Base mit Quecksilberoxyd nur auf 50°—60° erwärmt. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten ein Körper aus, der bedeutend gelber gefärbt war, als das bei dem ersten Versuch erhaltene Produkt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Substanz einen unscharfen F.P. von 110°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Piperonal abgespalten. Die Substanz besaß auch alle übrigen Eigenschaften des früher beschriebenen Piperonylpiperonalhydrazons.[1])

Symm. Diacetyldipiperonylhydrazin,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$.

Symm. Dipiperonylhydrazin oder dessen salzsaures Salz werden mit einem kleinen Überschuß Essigsäureanhydrid drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die erhaltene Lösung mehrmals mit absolutem Alkohol eingedampft. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer gelblich gefärbten Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man schöne, farblose, glänzende Krystallblättchen, die scharf bei 138° schmelzen.

0,1764 g gaben 0,4042 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.
0,2464 g gaben 15,8 ccm N bei 19° und 761 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_6N_2$ (384,2):	Gef.:
C	62,47	62,49 %
H	5,25	5,50 „
N	7,29	7,38 „ .

Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in warmem absoluten Alkohol und Chloroform.

Symm. Dibenzoyldipiperonylhydrazin,
$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(C_7H_5O).N(C_7H_5O).CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$.

Scheidet sich beim Schütteln einer warmen wäßrigen Lösung von salzsaurem symm. Dipiperonylhydrazin mit Benzoylchlorid und Natronlauge in gelblichen Klumpen ab. Die festgewordene Masse wird in Benzol gelöst; durch Verdunsten erhält man harte, etwas gelblich gefärbte Krystallaggregate,

[1]) Vgl. oben S. 461.

die unter dem Mikroskop als kleine Blättchen erscheinen. F. P. 98°.

I. 0,1108 g gaben 5,5 ccm N bei 17° und 757 mm.
II. 0,1580 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O_6N_2$ (508,2):	Gef.: I.	II.
N	5,51	5,74	5,26 %

Symm. Dibenzoyldipiperonylhydrazin ist löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Symm. Dinitrosodipiperonylhydrazin, $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.N(NO).N(NO).CH_2.C_6H_3:O_2CH_2$.

5 g salzsaures symm. Dipiperonylhydrazin werden mit verdünnter Salzsäure in einer Reibschale zu einem Brei angerieben Eisstücke hinzugefügt und das Ganze noch in Eis gekühlt Darauf läßt man eine ebenfalls mit Eisstücken gekühlte Natriumnitritlösung unter Umrühren allmählich zufließen. Der so entstehende fast weiße Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit kaltem Äther ausgezogen, wobei etwas unangegriffenes salzsaures Salz zurückbleibt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten im Vakuum weiße Blättchen von Dinitrosodipiperonylhydrazin, die sich aber bald gelblich färben. Man krystallisiert aus kaltem Äther um. Ausbeute: 50 %.

0,1702 g gaben 0,3360 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
0,0916 g gaben 12,9 ccm N bei 20° und 744 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_6N_4$ (358,1):	Gef.:
C	53,61	53,84 %
H	3,94	4,21 „
N	15,65	15,77 „ .

Symm. Dinitrosodipiperonylhydrazin schmilzt bei 95° unter Gasentwicklung. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol, Ligroin und Chloroform schwer löslich. An der Luft ist die Substanz nur kurze Zeit haltbar.

Wird symm. Dinitrosodipiperonylhydrazin mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, so entweichen rote Dämpfe, beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper aus, welcher, aus Aceton umkrystallisiert, bei 143°—144° schmilzt und mit

dem früher beschriebenen Nitrosopiperonylpiperonalhydrazon[1]) identisch ist.

0,1256 g gaben 14,4 ccm N bei 20° und 747 mm.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_5N_3$ (327,1):	Gef.:
N	12,85	12,89 %

Anhang.

o-Chlorbenzaldazintetrabromid, $Cl.C_6H_4.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_4.Cl$

(nach Versuchen von Herrn **Hermann Pauli**).[2])

Zu einer Lösung von o-Chlorbenzaldazin[3]) in der 25fachen Menge trockenem Tetrachlorkohlenstoff läßt man bei Zimmertemperatur gut getrocknetes, in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom im Überschusse tropfenweise zufließen. Die anfangs gelbe Lösung wird tief dunkelrot, und beim längeren Stehen scheidet sich das Tetrabromid als roter, amorpher Körper aus. Dieser wird scharf abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint, und sofort in einen Vakuumexsiccator gebracht. Das so erhaltene Produkt schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 172°—175°.

0,0856 g gaben nach Carius 0,1443 g AgCl + AgBr = 0,0411 g AgCl + 0,1032 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2Cl_2Br_4$ (596,8):	Gef.:
Br	53,59	51,31 %

o-Chlorbenzaldazintetrabromid löst sich in absolutem Alkohol unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung auf. Auch beim Erwärmen mit Wasser entfärbte es sich unter Stickstoffentwicklung; das heiße wäßrige Filtrat gab mit Hydrazinsulfat o-Chlorbenzaldazin vom F. P. 143,5°.

[1]) Vgl. S. 461.

[2]) Vgl. Hermann Pauli, „Über Orthochlorbenzylhydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

[3]) Curtius und Pauli, Ber. 34, 849 (1901).

α-Naphtaldazintetrabromid

(nach Versuchen von Herrn **Ernst Boetzelen**).

α-Naphtaldazin, $C_{10}H_7.CH:N.N:CH.C_{10}H_7$.

Scheidet sich beim Schütteln von Hydrazinsulfatlösung mit α-Naphtaldehyd, der nach dem Verfahren von **Bamberger** und **Lodter**[1]) aus α-Naphtonitril bereitet war, in schwefelgelben Flocken aus und krystallisiert aus heißem absolutem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in goldgelben, asbestglänzenden Nadeln vom F. P. 156°.

0,0576 g gaben 0,1818 g CO_2 und 0,0271 g H_2O.
0,0662 g gaben 5,4 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$ (308,1):	Gef.:
C	85,67	86,08 %
H	5,23	5,26 „
N	9,09	9,39 „ .

α-Naphtaldazin ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, leichter beim Erwärmen, unlöslich in Wasser. Die Verbindung wurde bereits von **Rousset**[2] dargestellt, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den F. P. 152° fand.

α-Naphtaldazintetrabromid,
$C_{10}H_7.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_{10}H_7$.

α-Naphtaldazin wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung unter Eiskühlung langsam hinzugefügt. Das abgeschiedene ziegelrote, grob krystallinische Pulver wird abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet. F. P. 170°—172°.

0,1285 g gaben nach **Carius** 0,1527 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2Br_4$ (628,0):	Gef.:
Br	50,93	50,57 %.

α-Naphtaldazintetrabromid ist in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Aufbewahren an feuchter Luft zeigt es das gleiche Verhalten wie Tetrabrombenzaldazin.[3])

Einwirkung von Alkohol: Mit Alkohol übergossen, entwickelt α-Naphtaldazintetrabromid bereits in der Kälte

[1]) Ber. 21, 256 (1888). [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 304 (1897).
[3]) **Curtius und Quedenfeldt**, dies Journ. [2] 58, 386 (1898).

Stickstoff und löst sich darin beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit. Die erhaltene Menge Stickstoff wurde quantitativ bestimmt.

I. 1,298 g gaben 26,5 ccm N bei 20° und 760 mm.
II. 1,404 g gaben 40,2 ccm N bei 20° und 760 mm.
III. 1,196 g gaben 41,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2Br_4$ (628,0):	Gef.: I.	II.	III.
N	4,46	2,34	3,28	3,98 %

Es wird somit beim Kochen mit Alkohol nicht aller Stickstoff abgespalten.

Einwirkung von Aceton: Bei längerem Stehen mit Aceton geht α-Naphtaldazintetrabromid, ohne daß Gasentwicklung eintritt, in Lösung. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Äther α-Naphtaldazindihydrobromid als gelbes Pulver aus.

0,1536 g gaben nach Carius 0,1250 g AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$, 2HBr (470,1):	Gef.:
Br	34,02	34,63 %

Das Filtrat wurde im Vakuum fraktioniert; unter 12 mm Druck ging bei 60° Monobromaceton als farbloses Öl über.

0,1625 g gaben nach Carius 0,2223 g AgBr.

	Ber. für C_3H_5OBr (137,0):	Gef.:
Br	58,37	58,22 %

Zersetzung von 2,4-Dimethylbenzaldazin beim Erhitzen

(nach Versuchen von Herrn **Ernst Haager**).[1])

Curtius und Jay[2]) haben gezeigt, daß Benzaldazin beim Destillieren in Stickstoff und Stilben zerfällt:

$$\underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5} \xrightarrow{-N_2} \underset{\text{Stilben.}}{C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5}$$

In analoger Weise erhielt Bouveault[3]) aus 4-Methylbenzaldazin Dimethylstilben.

Neuerdings haben Pascal und Normand[4]) die Zersetzung der aromatischen Aldazine beim Erhitzen an einer großen Zahl von Beispielen ausführlich untersucht. So erhielten sie aus

---

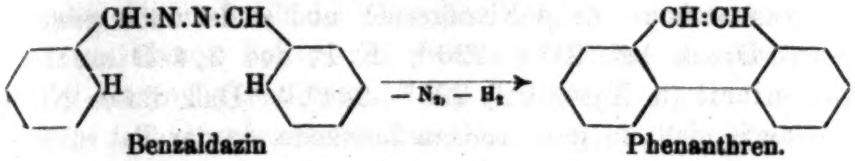
[1]) Vgl. Ernst Haager, „Über die Reduktion von Metaxylobenzaldazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 45 (1889).

[3]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 368 (1897).

[4]) Das. [4] **9**, 1029, 1059 (1911); **11**, 21 (1912).

Benzaldazin außer Stilben und einer Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ vom F.P. 261° auch geringe Mengen Phenanthren:



Benzaldazin — Phenanthren.

Sie fanden weiter, daß sich in homologen Reihen die Ausbeute an Stilbenen mit steigendem Molekulargewicht verringert.

Die gleiche Beobachtung hat im hiesigen Institut schon vor längerer Zeit Herr Ernst Haager bei dem 2, 4-Dimethylbenzaldazin gemacht. Dieses liefert beim Erhitzen nur sehr wenig Tetramethylstilben; daneben entstehen beträchtliche Mengen Pseudocumol, $(CH_3)_3C_6H_3$, 2, 4-Dimethylbenzonitril, $(CH_3)_2C_6H_3.CN$, und Ammoniak, während ungefähr die Hälfte des angewandten Azins zu einem braunschwarzen Teer verkohlt.

Bei raschem Destillieren über freier Flamme geht 2, 4-Dimethylbenzaldazin zum größeren Teile unverändert über; erhitzt man dagegen die Substanz längere Zeit bis in die Nähe des Siedepunktes, so ist die Zersetzung vollständig.

5 g Azin wurden in einem kleinen Fraktionskolben im Ölbad erhitzt; als Vorlage diente ein luftdicht angeschlossener zweiter Fraktionskolben, der seinerseits durch ein Gasentbindungsrohr mit einem mit Wasser gefüllten, umgekehrten Zylinder in Verbindung stand. Bei 260° begann eine Gasentwicklung, die zwischen 290°—310° besonders lebhaft wurde, während das Sperrwasser alkalische Reaktion annahm. Das innerhalb zwei bis drei Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 370° erhaltene flüssige Destillat roch stark nach Ammoniak und aliphatischen Aminen. Bei weiterem Erhitzen bis 400° ging ein völlig zersetztes, teeriges Produkt über. Im Destillierkolben blieben große Mengen Kohle zurück.

Das bis 370° erhaltene braune Destillat wurde durch Fraktionierung unter vermindertem Druck — 22 mm — in drei Anteile zerlegt:

I. Fraktion: 50°—100°. Farblose Flüssigkeit von empyreumatischem Gemisch. Wird von metallischem Natrium nicht angegriffen und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 169°; ist also sehr wahrscheinlich Pseudocumol (K.P. 169°).

II. Fraktion: 120°—200°. Gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit metallischem Natrium reagiert unter Bildung von Cyannatrium. Zeigt Nitrilgeruch und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 217°—220°; K. P. des 2,4-Dimethylbenzonitril (m-Xylonitril) 223°—224°.[1]) Daß dieses Nitril, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, in der Tat vorliegt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,1844 g gaben 15,7 ccm N bei 17° und 762 mm.

	Ber. für C_9H_9N (131,1):	Gef.:
N	10,69	9,91 %.

Weiter schieden sich aus der Flüssigkeit beim Abkühlen große, farblose Krystalle aus, die den für das Nitril angegebenen F.P. 23°—25° zeigten.

III. Fraktion: 230°—320°. Erstarrte schon im Ansatzrohr des Destillierkolbens zu Krystallen. Diese wurden, auf Ton abgepreßt, rein weiß und bildeten nach zweimaligem Umkrystallisieren breite, weiße Nadeln vom F.P. 104°—105,5°. Die Substanz erwies sich als stickstofffrei und stellt sehr wahrscheinlich Tetramethyl-m-stilben dar, für das der F.P. zu 105°—106° angegeben wird.[2]) Zu einer Analyse war die erhaltene Menge leider nicht ausreichend.

Über eine Methode zur Prüfung der Reinheit optisch aktiver Verbindungen,

zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion;

von

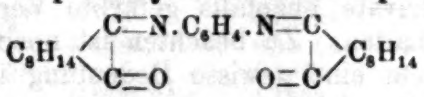
Ernst Deussen.

[Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

Auf das außergewöhnlich hohe Drehungsvermögen des β-Caryophyllennitrosits und -hydrochlornitrosits wurde an anderer Stelle[3]) hingewiesen und diese Tatsache darauf zurückgeführt, daß die chromophore Gruppe im Nitrositmolekül dem polarisierten Lichtstrahle einen besonderen Drehungsanstoß er-

[1]) Hinrichsen, Ber. 21, 3083 (1888). [2]) Hepp, Ber. 7, 1416 (1874).
[3]) Ann. Chem. 388, 160 (1912).

teile. Bei genauerer Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigte es sich, daß gewisse stickstoffhaltige Derivate des Campherchinons nach den Angaben von Forster und Thornley[1]) ein ebenso hohes spez. Drehungsvermögen aufweisen wie das β-Caryophyllennitrosit. Es sind dies folgende Verbindungen: 1. p-Oxyphenyliminocampher, $C_{16}H_{19}O_2N$ (aus Campherchinon, p-Aminophenolchlorhydrat und Natriumacetat), braune Prismen vom Smp. 233°, $[\alpha]_D = +1650°$ (in 0,4152prozent. Pyridinlösung); 2. p-Phenylenbisiminocampher,



(aus Campherchinon, p-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat), goldbraune Nadeln vom Smp. 259°, $[\alpha]_D = +1528°$ (in 0,4200prozent. Pyridinlösung); 3. Äthoxyphenyliminocampher, $C_{18}H_{23}O_2N$ (aus Campherchinon, p-Phenetidinchlorhydrat und Natriumacetat), gelbe Blättchen vom Smp. 112°, $[\alpha]_D = +1250°$ (in 0,4312prozent. Chloroformlösung); 4. p-Methoxyphenyliminocampher, $C_{17}H_{21}O_2N$ (aus Campherchinon und Anisidin), goldgelbe Nadeln vom Smp. 120°, $[\alpha]_D = +1223°$ (in 0,3884prozent. Chloroformlösung).

Theoretisch läßt sich ein gesteigertes Drehungsvermögen bekanntlich so erklären, daß bei Gegenwart von mehreren asymmetrischen C-Atomen im Moleküle sich diese in ihrer Wirkung akkumulativ betätigen können.[2]) Die Beantwortung dieser Frage kompliziert sich aber, wenn man sich erinnert, daß Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen, mit Molybdänsalzen versetzt, ein sehr hohes Drehungsvermögen zeigen, das von dem Gehalte an gelöstem Molybdän abhängt. So z. B. besitzt eine wäßrige Weinsäurelösung, die Ammonmolybdat enthält, bei einer bestimmten Konzentration ein spez. Drehungsvermögen von +781°.[3]) A. Werner hat experimentell bewiesen, daß Chrom-, Kobalt- und auch Eisenverbindungen bei asymmetrischem Bau des Moleküls sich analog den organischen Verbindungen mit asymmetrischem C-Atome verhalten. Wie

[1]) M. O. Forster und T. Thornley, vgl. Chem. Centr. 1909, II., S. 359.

[2]) Vgl. die Arbeit von Guye und Gautier, „Über das Prinzip der optischen Superposition", Z. phys. Chem. 58, 659 (1907).

[3]) Landolt, Opt. Drehungsvermögen, II. Aufl., S. 221.

nun die optischen Beziehungen dieser Chrom- und Kobaltkörper zu den Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen bei Gegenwart von Molybdän oder Wolfram sind, mag hier unerörtert bleiben. Die Vermutung ist aber nicht von der Hand zu weisen, daß in den genannten Fällen das Molybdän- und das Wolframatom eine ähnliche Funktion besitzen können wie das Chrom und Kobalt.

Meine Annahme, daß die chromophore Gruppe im β-Caryophyllennitrosit eine Rolle bei dem gesteigerten Drehungsvermögen spielt, findet darin eine Stütze, daß die oben erwähnten Campherchinonderivate ebenfalls gefärbte Verbindungen sind, die Stickstoff enthalten. Zu beachten ist noch, daß auch dem bicyclischen System eine gewisse Bedeutung in optischer Beziehung zuzusprechen ist.

Im Anschlusse an die Beobachtung, daß das blaue Nitrosit ein so hohes Drehungsvermögen besitzt, wurden einige Versuche unternommen, um diese Erscheinung ein wenig zu klären; sie führten aber zu einer polarimetrischen Methode, die es uns für manche, wenn nicht gar für viele Fälle erlaubt, optisch aktive Substanzen auf ihre Reinheit zu prüfen. Im folgenden möge zuerst die Versuchsanordnung beschrieben werden.

Die polarimetrischen Messungen wurden unter Benutzung von Natrium- und von Quecksilberlicht ausgeführt. Bei beiden Leuchtquellen diente als Lichtfilter eine Kaliumdichromatlösung, bei Anwendung der Quecksilberlampe außerdem noch zwei Lichtfilter; das eine bestand aus einer 0,1prozent. wäßrigen Äsculinlösung, das andere aus einer 0,01prozent. wäßrigen Lösung von Guinea-Grün-B-extra. Man erhält hierdurch Strahlen von der Wellenlänge 491,6 $\mu\mu$. Die lichte Weite des Glastroges für Äsculin betrug 6 mm, die des Grünfilters 10 mm.

Es möge hier bemerkt werden, daß die blaugefärbten Lösungen von β-Caryophyllennitrosit in Benzol weder durch das Natrium- noch durch das monochromatische Quecksilberlicht bei einstündiger Belichtung sich optisch veränderten; ferner erwies es sich, daß auch bei Anwendung des Quecksilberlichtes das Produkt von Konzentration und Schichtdicke einen konstanten Wert besitzt.

Folgende Verbindungen von verschiedenem Reinheitsgrade wurden in Benzollösungen auf ihr optisches Verhalten gegen Na- und Hg-Licht polarimetrisch untersucht: 1. β-Caryophyllennitrosit, 2. Caryophyllenglykol, $C_{15}H_{22}O_4$($C_{15}H_{24}O_4$)[1]), 3. Caryophyllennitrolanilid[2]) und 4. Cadinendichlorhydrat. Um konzentriertere Lösungen vom blau gefärbten Nitrosit untersuchen zu können, wurde ein Polarisationsrohr von 0,5 dcm Länge benutzt.

[1]) Über die Zusammensetzung vgl. Ann. Chem. 388, 162 (1912).
[2]) Ann. Chem. 359, 256 (1908).

Im folgenden ist das Untersuchungsmaterial angegeben. Na bedeutet: Natriumlicht von 589 $\mu\mu$, Hg: Quecksilberlicht von 491 $\mu\mu$, p: den Prozentgehalt der untersuchten Lösungen; Temperatur: 22°. Als Natriumlampe diente wiederum der bekannte Beckmannsche Intensivbrenner, durch welchen es möglich war, konzentriertere Lösungen des Nitrosits mit Sicherheit zu polarisieren.

1. β-Caryophyllennitrosit.

a) Krystalle vom Smp. 113,5°

p%	[α] Na	[α] Hg
0,1265	+ 1615,4°	—
0,1722	—	+ 1286,0°
0,5416	+ 1570,3°	—
1,1243	—	+ 1725,3°
1,6602	+ 1545,6°	—
1,923	—	+ 1764,2°
3,4308	+ 1536,3°	—

b) Krystalle vom Smp. 115°

p%	[α] Na	[α] Hg
0,09888	+ 1833,5°	+ 1398,0°
0,10054	+ 1717,0°	+ 1242,6°
0,5623	+ 1644,4°	+ 1192,1°
1,1603	+ 1651,6°	+ 1188,3°
1,5844	+ 1639,0°	+ 1183,8°
2,7468	+ 1604,7°	+ 1190,4°
3,7653	—	+ 1179,2°

2. Caryophyllenglykol.

a) Krystalle vom Smp. 119,25° bis 120,25°

p%	[α] Na	[α] Hg
2,0967	— 16,69°	— 17,77°
3,5913	— 14,41°	— 17,23°

b) Krystalle vom Smp. 120° bis 120,5°

p%	[α] Na	[α] Hg
2,0659	— 16,40°	— 18,04°
4,0410	— 16,01°	— 16,29°

3. Caryophyllennitrolanilid.

a) Krystalle vom Smp. 186,5°

p%	[α] Na	[α] Hg
0,10309	+ 88,07°	+ 88,07°
0,5116	+ 110,74°	+ 128,46°
1,4282	+ 147,76°	+ 169,73°

b) Krystalle vom Smp. 187,25°

p%	[α] Na	[α] Hg
—	—	—
0,31288	+ 90,59°	+ 119,58°
1,0095	+ 108,87°	+ 134,68°

4. Cadinendichlorhydrat.

a) Krystalle vom Smp. 117° bis 118,25°

p%	[α] Na	[α] Hg
2,6285	— 31,22°	— 34,30°
4,8743	— 29,30°	— 34,34°

b) Krystalle vom Smp. 118° bis 118,5°

p%	[α] Na	[α] Hg
2,9008	— 29,83°	— 34,87°
4,7217	— 29,89°	— 34,87°

c) Krystalle vom Smp. 118°—118,5° (nach nochmaliger Reinigung von b)

p%	[α] Na	[α] Hg
2,8781	— 30,51°	— 35,20°
4,601	— 29,31°	— 34,20°

Bei der Durchsicht der vier Tabellen und besonders der ersten wird man finden, daß das Ergebnis nicht nur spezielles Interesse beansprucht, sondern wohl auch allgemeines. Zu beachten ist zunächst, daß die Verunreinigungen oder Beimengungen, welche im Nitrosit und im Glykol enthalten sind, optisch aktiv sind, die des Nitrolanilids dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach inaktiv, im wesentlichen wohl nur aus Azo-

benzol bestehen, das übrigens auch in dem Präparate b vom Smp. 187,25° noch enthalten ist. Am anschaulichsten ist das Bild, welches die Tabelle vom Nitrosit gibt. Präparat a, immerhin schon recht rein, zeigt, daß mit zunehmendem Prozentgehalte das spez. Drehungsvermögen bei Na-Licht fällt, bei Hg-Licht dagegen steigt; umgekehrt verhält sich Präparat b gegen Hg-Licht. Bei diesem ist noch bemerkenswert, daß die Werte von $[\alpha]_{Hg}$ für die konzentrierten Lösungen stark gefallen sind. Das völlig reine Nitrositpräparat weist also anomale Rotationsdispersion auf, während das weniger reine (a) teils ein normales, teiss ein anormales Verhalten zeigt.

Bezüglich des Glykols läßt sich sagen, daß auch hier die Reinigung des Präparates eine Verschiebung der $[\alpha]$-Werte herbeiführt, und zwar in der Weise, daß die Werte sich bei der 4prozent. Lösung einander merklich nähern. Ein anderes, gleichförmigeres Bild lieferte die Untersuchung des Nitrolanilids, doch auch hier macht sich die stattgefundene Reinigung des Präparates bemerkbar. Besser tritt dies in Erscheinung, wenn man den Prozentgehalt als Abszisse, die $[\alpha]$-Werte als Oridnate einträgt und die dazu gehörigen Kurven zeichnet.

Da nach früheren Beobachtungen Cadinendichlorhydrat (s. Tab. 4) ohne Zweifel einheitlich zusammengesetzt und auch leicht zu reinigen ist, so wurde dasselbe in drei Versuchsreihen untersucht. Präparat a besaß noch einen Stich ins Gelblichbraune, b wurde aus a (= 15 g) mittels heißen Essigesters umkrystallisiert (= 7,5 g); diese letztere Probe wurde nochmals in derselben Weise gereinigt = Präparat c. Man sieht aus dieser Tabelle, daß durch die Reinigung die $[\alpha]$-Werte sich nur ganz wenig geändert haben; hieraus schließe ich, daß das Präparat c in chemisch völlig reiner Form vorlag, was bei den gereinigten Präparaten, Caryophyllenglykol und Caryophyllennitrolanilid, nicht der Fall war.

Das Ansteigen von $[\alpha]$ bei znnehmender Brechbarkeit der Strahlen findet man zum größten Teil auch bei anderen darauf untersuchten Verbindungen. In den Fällen freilich, wo nicht völlig reines Material benutzt worden ist, muß man nach vorliegendem Materiale annehmen, daß bei erneuter Untersuchung von reiner Substanz sich das Dispersionsbild etwas verschieben dürfte.

Aus dem vorstehenden, bis jetzt noch knappen Versuchsmateriale ergibt sich, daß die beschriebene Methode Anwendung finden kann zur Reinheitsprüfung von optisch aktiven Verbindungen, besonders von solchen, deren physikalische Daten, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, optische Aktivität, zu irgendwelchen Bedenken Anlaß geben; beispielsweise seien Terpenderivate, Alkaloide, eiweißartige Stoffe und ähnliches genannt.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

IX. Über die Kondensation von Alkyl-o-toluidinen mit Phosgen;

von

B. Rassow und **Otto Reuter.**[1])

Für die Herstellung hochalkylierter Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe, über die wir kürzlich berichtet haben, bedurften wir des bisher noch nicht beschriebenen Tetramethyldiaminodi-o-tolylmethans. Die Möglichkeit, daß diese Verbindung aus Dimethyl-o-toluidin nach der Michlerschen Reaktion mittels Phosgen erhalten werden könnte, war von vorneherein recht gering. Ist uns doch u. a. durch die Arbeiten von A. Weinberg[2]), H. Alexander[3]) und P. Friedländer[4]) bekannt, daß das p-Wasserstoffatom im Dimethyl-o-toluidin gegen substituierende Agenzien äußerst indifferent ist. Es ist z. B. weder gelungen, daraus eine p-Nitroso-, noch eine p-Azoverbindung noch mit Hilfe von Formaldehyd das Tetramethyldiamino-di-o-tolylmethan herzustellen. So haben wir uns denn auch vergeblich bemüht, nach der Vorschrift, die Michler[5]) für Dimethylanilin gibt, das Keton zu bereiten, und als das nicht gelang, haben wir die beiden Ingredienzien in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen.

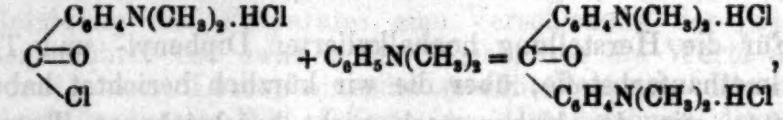
Unter diesen Umständen bekamen wir endlich eine Reaktion, aber das p-Wasserstoffatom blieb auch diesmal unberührt und es entstand unter Abspaltung von Chlormethyl Dimethyldi-o-tolylharnstoff.

Außerdem konnte aus dem Reaktionsprodukt noch in sehr geringer Menge ein schwach basischer Körper isoliert werden,

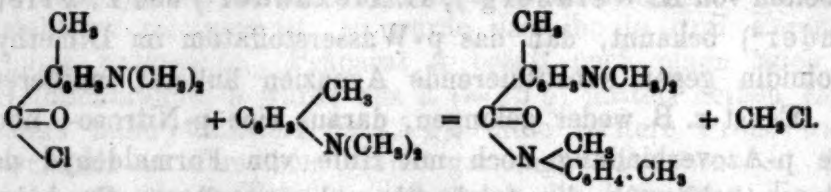
---

[1]) Vgl. die Inauguraldissertation von Otto Reuter, Leipzig 1904.
[2]) Ber. 12, 1796 (1879). [3]) Ber. 25, 1610 (1892).
[4]) Ber. 25, 2408 (1892).
[5]) Wien. Mon. 19, 628 (1898).

der sich bei näherer Untersuchung als das Methyl-o-toluid der Dimethylamido-o-toluylsäure erwies. Es entsteht hier wohl zunächst Dimethylamido-o-toluylsäurechlorid. Ähnliche Säurechloride sind öfters als Zwischenprodukte bei Phosgenkondensationen angenommen und beobachtet worden. Michler[1]) hat z. B. bei Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin zuerst Dimethyl-p-amidobenzoesäurechlorid erhalten. Während aber dieses Säurechlorid sogleich noch ein Molekül Dimethylanilin unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines Ketons addiert:

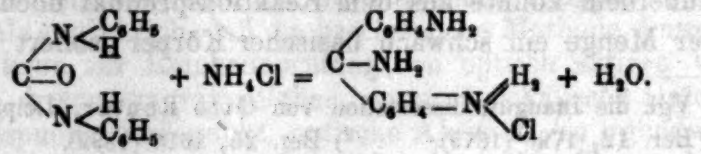


vermag das Toluylsäurechlorid, intermediär bei Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin entstanden, nicht ein weiteres Molekül der Base mit einem Kernkohlenstoff an die Carbonylgruppe zu binden, sondern reagiert mit der Amidogruppe eines Mol. Dimethyl-o-toluidin unter Abspaltung von Methylchlorid:



Den Dimethyldi-o-tolylharnstoff untersuchten wir sodann auf sein Verhalten bei höherer Temperatur in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorammonium. Ewer und Pick[2]) haben durch Einwirkung von Harnstoffen, Cyansäure u. dgl. auf aromatische Amine auraminähnliche Farbstoffe hergestellt. Dabei bilden sich intermediär substituierte Harnstoffe, die dann in Auramine übergehen.

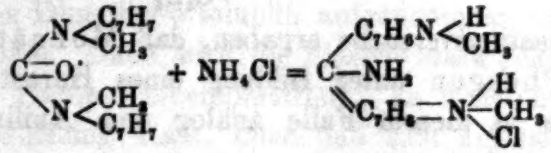
Als Beispiel führen Ewer und Pick unter anderen die Umwandlung des Diphenylharnstoffs in ein Diamidodiphenyliminomethanderivat, ein nicht alkyliertes Auramin, an:



---

[1]) Ber. 9, 400. [2]) D. R. P. 31936.

Bei dem Dimethyldi-o-tolylharnstoff konnte man bei einiger Beweglichkeit der Methylamidotolylgruppen eine Reaktion folgender Art erwarten:



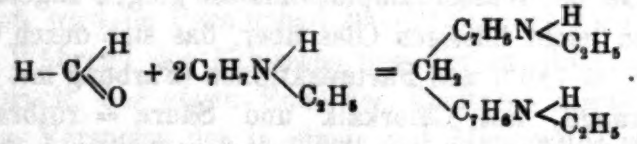
Aber alle Versuche, den Harnstoff in ein Dimethyldiamidodi-o-tolylmethanderivat umzuwandeln, waren ohne Erfolg. Dieses Verhalten des Dimethyldi-o-tolylharnstoffs zeigt, daß das Stickstoffatom sogar schon im Monomethyl-o-toluidin durch die o-substituierte Methylgruppe sehr an Reaktionsfähigkeit verloren hat.

Durch Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch im Überschuß und in der Kälte gelang es, in das Molekül Dimethyldi-o-tolylharnstoff vier Nitrogruppen einzuführen.

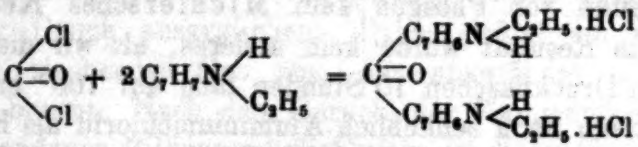
Danach ist also eine Substitution durch negative Atomgruppen möglich.

Bei dem eigenartigen Verhalten des Dimethyl-o-toluidins gegenüber Phosgen war von Interesse, festzustellen, wie ein monoalkyliertes o-Toluidin mit Carbonylchlorid reagieren würde.

Friedländer[1]) hat durch Kondensation von Formaldehyd mit Monoäthyl-o-toluidin Diäthyldi-o-tolylmethan erhalten:

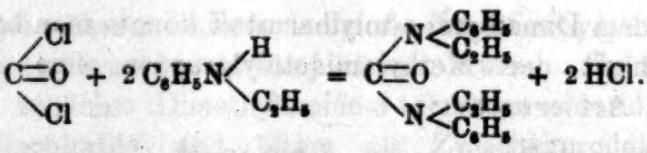


Hiernach hätte man vermuten können, daß Phosgen in ähnlicher Weise mit Monoäthyl-o-toluidin reagieren würde:



Andererseits hat allerdings Michler[2]) durch Einwirkung von Phosgen auf Monoäthylanilin nur Diäthyldiphenylharnstoff erhalten:

[1]) Wien. Mon. 19, 628 (1898). [2]) Ber. 9, 716, 1900 (1876).



Die Kondensationsversuche ergaben, daß Monoäthyl-o-toluidin mit Phosgen unter Bildung eines Harnstoffs reagiert, sich also in diesem Falle analog dem Anilinderivat verhält.

Experimentelles.

Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin.

Der Vorschrift von Michler[1]) entsprechend, wurde zunächst Phosgen in je 50 g Dimethyl-o-toluidin eingeleitet. Zur Bildung der dem Michlerschen Keton homologen Base wäre die Aufnahme von ca. 17 g Chlorkohlenoxyd nötig gewesen. Sofort bei Beginn des Einleitens bildeten sich in geringer Menge weiße Krystalle; ihre Untersuchung ergab, daß sie aus dem Chlorhydrat des Dimethyltoluidins bestanden, farblose zerfließliche Krystalle vom Smp. 156°—157°. Trotz Verlangsamung des Gasstromes, vielem Bewegen und Schütteln des Reaktionskolbens konnte aber im besten Falle nur eine Absorption von ca. 10 g Carbonylchlorid statt der erforderlichen 17 g bewirkt werden. Das Reaktionsprodukt löste sich vollständig in Wasser; diese Lösung wurde alkalisch gemacht. Bei der Wasserdampfdestillation gingen ungefähr 50 g eines hellen leicht flüssigen Öles über, das sich durch Geruch, Siedepunkt (= 183°) und Farbreaktionen (Färbung mit Chromsäure = orange, mit Chlorkalk und Säure = rotbraun bis gelbgrün) als unverändertes Dimethyl-o-toluidin erwies. Da andere Produkte nicht nachzuweisen waren, hatte sich also beim Einleiten von Phosgen kein Michlersches Keton gebildet. Das Resultat wurde kein anderes, als wir die Ingredienzien in Druckflaschen 10 Stunden lang auf 100° erhitzten. Wir benutzten dann schließlich Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel und arbeiteten folgendermaßen:

75 g Dimethyl-o-toluidin werden in einer ungefähr $^1/_2$ l fassenden Flasche mit 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid

[1]) Ber. 9, 716, 1900 (1876).

vermischt, mehrere Tage lang stehen gelassen, öfters umgeschüttelt und schließlich noch 3—4 Stunden lang in die Schüttelmaschine gebracht. Ein Teil des Aluminiumchlorids wird vom Dimethyl-o-toluidin aufgenommen; dieses selbst färbt sich dunkel. Dann wird die Flasche stark gekühlt und ca. 25 g flüssiges Phosgen hineinpipettiert. Es findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, ohne daß sich krystallinische Massen ausscheiden, wie es bei der oben erwähnten Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin ohne Aluminiumchlorid der Fall war. Ergibt sich beim Nachwiegen ein Überschuß von Carbonylchlorid, so wird die entsprechende Menge von Dimethyl-o-toluidin noch hinzugegeben. Dieses Nachwiegen geschieht fast ohne Belästigung durch Phosgendämpfe, da die Aluminiumchlorid-Dimethyltoluidin-Mischung das Phosgen sehr gut absorbiert. Nach einstündigem Stehen wird der ganze Inhalt der Flasche in ein dünnwandiges Glasrohr gegossen, das sich in einem eisernen, mit abschraubbarem Kopfe versehenen Bombenrohr befindet. Am Kopfe des Bombenrohres ist ein Hahn angebracht, durch den komprimierte Gase gefahrlos abgelassen werden können. Das gläserne Einsatzrohr hat den Zweck, zu verhüten, daß Eisen des Rohres von der Reaktionsmasse aufgenommen wird, da sich der mit Eisenoxyd- und -oxydulhydrat vermischte Rückstand der Wasserdampfdestillation nur sehr schwer filtrieren und weiter verarbeiten läßt. Das Bombenrohr, dessen Schliff durch einen Hartbleiring gedichtet ist, wird im Paraffinbad 20—22 Stunden lang auf 160° erhitzt. Während des Erhitzens herrscht im Rohr ein bedeutender Druck, der gegen Ende des Erhitzens etwas nachläßt. Bei einem Versuche, der in einem mit Manometer versehenen Autoklaven vorgenommen wurde, beobachteten wir bei 160° einen Druck von über 20 Atmosphären. Nach dem Erkalten wird der Druck ausgeglichen. Dabei strömt ein eigenartig ätherisch riechendes Gas aus, das angezündet mit grüner Flamme brennt. Nach dem Geruch, der Flammenfärbung und den vorhandenen Bildungsmöglichkeiten ist dieses Gas Methylchlorid. Der rotbraune zähflüssige Rohrinhalt wird unter Erwärmen in den Destillationskolben gebracht, wobei ebenfalls noch das Entweichen von Methylchloriddämpfen beobachtet wird. Der Kolbeninhalt wird mit starker Natronlauge über-

sättigt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das nicht in Reaktion getretene Dimethyl-o-toluidin wird mit Wasserdampf überdestilliert. Sobald keine öligen Tropfen mehr übergehen, läßt man abkühlen und filtriert den alkalischen Kolbeninhalt vom Destillationsrückstand durch ein gehärtetes Filter ab. Die Weiterverarbeitung des Destillationsrückstandes ist unten beschrieben. Das alkalische Filtrat wurde bei den ersten Versuchen nach unsrer Methode mit Salzsäure neutralisiert. Dabei trat geringe Kohlensäureentwicklung auf. Dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das trockene Salzgemenge mit Äther im Soxhletapparat ausgezogen, ohne daß noch ein organischer, in Äther löslicher Körper (es hätte ja eine Säure entstehen können) isoliert werden konnte.

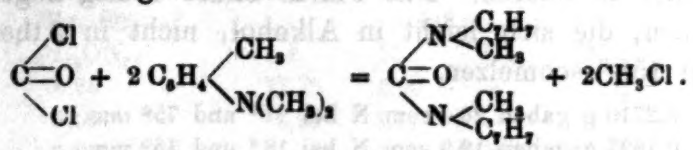
Der Rückstand, der bei der alkalischen Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf im Kolben nach dem Erkalten als fester brauner Kuchen bleibt, wird nach dem Filtrieren mit heißer verdünnter Salzsäure so lange ausgezogen, bis die Filtrate, die zuerst braunrot aussehen, fast farblos ablaufen. Hierauf wird mit viel heißem Wasser und etwas Natronlauge, schließlich mit reinem Wasser nachgewaschen. Dabei bleibt ein weder in Natronlauge, noch in Salzsäure löslicher Körper zurück. Diese neutrale Substanz löst sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln, weniger leicht in konzentrierter Schwefelsäure, noch schwerer in konzentrierter Salzsäure, und ist in sehr geringem Maße mit Wasserdampf flüchtig. Aus Alkohol erhält man sie in silberglänzenden Blättchen, die nach öfterem Umkrystallisieren konstant bei 90° schmelzen.

I. 0,1996 g gaben 0,5549 g CO_2 und 0,1381 g H_2O.
II. 0,2355 g gaben 0,6537 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.
III. 0,1909 g gaben 17,5 ccm N bei 18,5° und 758 mm.
IV. 0,1860 g gaben 17,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{20}ON_2$	Gef.: I.	II.	III.	IV.	
C	76,05	75,84	75,88	—	—	%
H	7,51	7,74	7,70	—	—	„
N	10,47	—	—	10,54	10,56	„ .

Die Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-o-toluidin in Gegenwart von Aluminiumchlorid geht demnach größtenteils

unter Bildung von Dimethyldi-o-tolylharnstoff nach folgender Gleichung vor sich:



Bei der Aufspaltung der Substanz mit konzentrierter Salzsäure bei 160° im Rohr entstand quantitativ Monomethyl-o-toluidin und Kohlendioxyd.

Die Umlagerung dieses Harnstoffs in Dimethyldiaminodi-o-tolylmethanimin (s. S. 490) gelang uns weder durch Verschmelzen mit Chlorzink und Salmiak bei 160°, noch bei 200° noch endlich unter Zusatz von Chloraluminium. Der Harnstoff war von ungemeiner Beständigkeit. Dagegen ließ er sich in einer Lösung von konz. Schwefelsäure durch Versetzen mit konz. Salpetersäure leicht in Tetranitrodimethyldiamino-di-o-tolylharnstoff, $CO[N(CH_3).C_7H_5(NO_2)_2]_2$, überführen. Diese Substanz scheidet sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung als gelbliches Pulver ab; sie sintert bei 80° und zersetzt sich bei 110°—115°.

I. 0,3413 g gaben 56,2 ccm N bei 18° und 756 mm.
II. 0,2850 g gaben 47,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_9O_6$:	Gef. I.	II.
N	18,79	18,92	19,00 %

Die salzsauren Waschwässer, die bei der Reinigung des rohen Dimethylditolylharnstoffs erhalten werden, liefern beim Neutralisieren eine halbfeste graue Masse, aus der durch Vakuumdestillation oder besser durch fraktionierte Fällung der salzsauren Lösung eine in rhombischen Täfelchen aus Äther anschießende Substanz gewonnen wurde. Es ist dies das Methyl-o-toluid der Dimethylamino-o-toluylsäure, $(CH_3)_2N.C_7H_6.CO.N(CH_3).C_7H_7$.

I. 0,2133 g gaben 0,1450 g H_2O und 0,5956 g CO_2.
II. 0,1959 g gaben 0,1386 g CO_2 und 0,5489 g H_2O.
III. 0,2017 g gaben 17,8 ccm N bei 15° und 757 mm.
IV. 0,1696 g gaben 15,3 ccm N bei 17° und 757 mm.

Ber. für $C_{18}H_{22}ON_2$:	C	76,53	H	7,86	N 9,95 %
Gef.:	I	76,15		7,61	III 10,30 „
	II	76,42		7,91	IV 10,43 „ .

Die Substanz hat schwach basischen Charakter und löst sich daher in Säuren. Das Pikrat bildet drusig angeordnete Nädelchen, die sich leicht in Alkohol, nicht in Äther lösen und bei 158° schmelzen.

I. 0,2710 g gaben 26,4 ccm N bei 21° nnd 758 mm.
II. 0,1627 g gaben 19,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{22}ON_2.C_6H_3O_7N_3$:	Gef.: I.	II.
N	13,73	13,81	13,98 %

Einwirkung von Phosgen auf Monoäthyl-o-toluidin.

60 g Monoäthyl-o-toluidin wurden kurze Zeit mit 10 g feingepulvertem Aluminiumchlorid geschüttelt und in diese Mischung 10 g Phosgen pipettiert. Es fand dabei bedeutende Wärmeentwicklung statt, so daß man das Carbonylchlorid nur sehr langsam zufließen lassen darf. Das Reaktionsgemisch wurde, ehe es vollständig erkaltete, in ein mit gläsernem Einsatz versehenes Bombenrohr gegossen und 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen des Hahnes ein im Rohr herrschender Druck nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das unveränderte Monoäthyl-o-toluidin (ungefähr die Hälfte des angewandten) im Dampfstrom abdestilliert Im Kolben blieb eine braune, zähflüssige Masse zurück, die in Äther aufgenommen wurde. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand, ein helles dickflüssiges Öl, wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 12 mm Druck ging bei 188° ein klares, zähes Öl über, während im Kolben nur ein sehr geringer Rückstand blieb. Dieses Öl erstarrte beim Verreiben nach längerem Stehen zu einer paraffinähnlichen Masse. Beim Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther wurde sie in mehr oder weniger dicken Konglomeraten und Blättchen ohne bestimmte Krystallform erhalten und schmolz bei 37°—39°. Das Kondensationsprodukt ist weder in Natronlauge, noch in Salzsäure löslich, löst sich aber ziemlich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln und in konzentrierter Schwefelsäure.

I. 0,1997 g gaben 0,1467 g H_2O und 0,5620 g CO_2.
II. 0,3708 g gaben 0,2708 g H_2O und 1,0455 g CO_2.

III. 0,2085 g gaben 17,3 ccm N bei 16° und 748 mm.
IV. 0,2419 g gaben 20,3 ccm N bei 17° und 753 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{24}ON_2$:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	
C	76,96	77,75	76,90	—	—	%
H	8,16	8,22	8,17	—	—	„
N	9,48	—	—	9,56	9,65	„ .

Es bildet sich somit in normaler Reaktion aus Phosgen und Monoäthyltoluidin Dimethyldi-o-tolylharnstoff, $CO[N(C_2H_5).C_7H_7]_2$.

X. Über einige Homologe des Auramins und des Krystallvioletts;

von

Berthold Rassow und Otto Reuter.[1])

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß bei den Amidodiphenylmethan- und -triphenylmethanfarbstoffen die Nuance der Farbe mit der Zahl der an den Stickstoff gebundenen Alkyle sich immer mehr nach dem blauen Ende des Spektrums verschiebt. So ist Hoffmanns Violett, $C(C_6H_4.NHC_2H_5)_2:NHC_2H_5.Cl$, ein dem Fuchsin in der Nuance nahe verwandtes Rotviolett, während das Krystallviolett, das sechs Methyle an den Stickstoffatomen gebunden enthält, ein ausgesprochenes Blauviolett darstellt. Eine weitere Vermehrung der Alkyle an den Stickstoffatomen erscheint a priori nicht denkbar, ohne daß dabei die dreiwertigen Aminostickstoffatome in fünfwertigen Ammoniumstickstoff übergehen, und wir wissen, daß die Ammoniumgruppen vom Typus $-NR_3X$ für den Farbstoffcharakter eines Triphenylmethanderivats keine andere Bedeutung haben wie ein Wasserstoffatom.[2]) So zeigt ein Triamidodiphenylmethanfarbstoff, in welchem eine der beiden echten Aminogruppen in den Ammoniumzustand übergeführt worden ist, das Grün der Diamidodiphenylmethanfarbstoffe, und bei der Ammoni-

---

[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. von Otto Reuter, Leipzig 1904.
[2]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. 33, 752 (1900).

sierung auch der anderen Aminogruppe das Gelbrot der Monaminotriphenylmethanfarbstoffe.

Es gibt aber doch eine Möglichkeit, die Zahl der Alkyle, die Wirkung auf die Aminostickstoffatome haben, zu vermehren. Durch die Arbeiten verschiedener Forscher ist uns bekannt, daß das orthoständige Methyl im o-Toluidin einen Einfluß auf die Aminogruppe hat, der fast derselbe ist, wie wenn das Methyl an den Stickstoff direkt gebunden wäre. So wissen wir durch Arbeiten von Wurster und Riedel[1]) und vornehmlich von A. Weinberg[2]), daß Monomethyl-o-toluidin in seinen Reaktionen mehr dem Dimethylanilin als dem Monomethylanilin entspricht; es bildet eine p-Nitrosoverbindung und liefert mit Aldehyden direkt Derivate des Diamidoditolylmethans. Unsere hierauf gegründete Absicht, die Farbnuance und färberischen Eigenschaften der hexaalkylierten Triamidotri-o-tolylmethanderivate zu studieren, stieß aber in anderer Beziehung auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Michlersche Reaktion, die zwischen Phosgen und Dimethylanilin so leicht verläuft, versagt, wenn man versucht, Phosgen mit Dimethyl-o-toluidin reagieren zu lassen; und ebenso steht es mit der Formaldehydkondensation.

Im Jahre 1892 hat H. Alexander[3]) eine Notiz veröffentlicht, aus der hervorgeht, daß Formaldehyd in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethyl-o-toluidin nur sehr schwierig reagiert und dabei nicht Tetramethyldiaminoditolylmethan, sondern ein basisches Öl liefert, das er als Bisdimethylaminophenylpropan, $CH_2[CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, bezeichnet. Paul Friedländer[4]) hat sich dann mit diesem abnormen Verhalten des Dimethyl-o-toluidins ausführlicher beschäftigt. Er führte ebenso wie A. Weinberg die Indifferenz des p-Wasserstoffatoms des Dimethyl-o-toluidins darauf zurück, daß alle Reaktionen, die zu seiner Substitution führen sollten, mit einer Addition der betreffenden Aldehyde, Diazoverbindungen, salpetriger Säure an die Aminogruppe beginnen, daß aber bei den o-Toluidinderivaten durch die benachbarte Methylgruppe eine räumliche Behinderung dieser Reaktion eintrete. Wenn nun auch diese

---

[1]) Ber. 12, 1796 (1879). [2]) Ber. 25, 1610 (1892).
[3]) Ber. 25, 2408 (1892). [4]) Wien. Mon. 19, 628 (1898).

Beobachtungen unsere Ansicht, daß die o-ständigen Methyle auf das färberische Verhalten Einfluß haben müßten, stützten, so ließen sie doch zugleich die Möglichkeit, aus Phosgen und Dimethyl-o-toluidin ein Homologes des Miehlerschen Ketons herzustellen, sehr gering erscheinen. Wir haben es aber nicht unterlassen, experimentell festzustellen, daß diese Reaktion wirklich nicht normal verläuft; über die Ergebnisse dieser Untersuchung berichten wir besonders.

Es ist uns aber auf einem Umwege gelungen, Tetramethyldiaminoditolylmethan zu gewinnen. Wir gingen zu diesem Zwecke aus von dem einzigen alkylierten Di-o-tolylmethanderivat, das in der Praxis verwendet wird, es ist das das Auramin G, Dimethyldiamidodi-o-tolyliminomethan. Behandelt man diesen Farbstoff nach der Methode von Rassow und und Berger[1]) mit Methylsulfat und Magnesiumoxyd, so entsteht daraus das Trimethyldiaminodi-o-toyliminomethan, ein Homologes des Auramins, das sich als ein noch grünstichigeres Gelb als Auramin G erwies. Es wurde von uns als Auramin GG bezeichnet; es bildet bereits in der Auramingruppe einen Beweis dafür, daß die Vermehrung der Zahl der Methyle in der Nähe des Stickstoffatoms die Farbnuance nach Blau verschiebt.

Weiter als bis zum Trimethylderivat geht die direkte Alkylierung des Auramins G nicht. Es spricht dieser Umstand für die asymmetrische Formel des Farbstoffsalzes

$$CH_3.NH.C_6H_3(CH_3).C(.NH_2):C_6H_3(CH_3):NH_2CH_3X.$$

Denn bei der symmetrischen Formulierung würde man nicht einsehen, warum sich nicht Dimethylsulfat an beide Methylaminogruppen

$$CH_3.NH.C_6H_3(CH_3).C(:NH_2X).C_6H_3(CH_3).NHCH_3$$

anlagern und ein Tetramethylderivat bilden sollte. Läßt sich doch andererseits eine Verbindung mit zwei echten Methylaminogruppen, das Dimethyldiaminoditolylketon,

$$CO.[C_6H_3(CH_3)NHCH_3]_2,$$

wie wir fanden, leicht durch Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in die Tetramethylverbindung überführen.

Wir wissen aus Untersuchungen von Gnehm und Wright[2]),

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 260 (1911).
[2]) Ber. 35, 913 (1902).

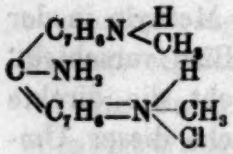
daß man aus Auramin G durch siedende verdünnte Säuren leicht Dimethyldiaminoditolylmethan gewinnen kann. Durch Einwirkung von zwei Molekülen Dimethylsulfat erhielten wir hieraus in glatter Weise das Tetramethyldiaminoditolylketon: $CO[C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_2$. Dieses Keton gibt dann, wenn auch in schlechter Ausbeute, mit Salmiak und Chlorzink einen besonders grünstichigen Farbstoff, den wir mit Auramin GGG bezeichnet haben.

Andererseits haben wir dann die beiden neu gewonnenen Ketone zu Farbstoffen der Triphenylmethanreihe kondensiert. Die Versuche, Dimethyl-o-toluidin damit zur Reaktion zu bringen, mißglückten zwar infolge der oben ausführlich besprochenen geringen Reaktionsfähigkeit dieser Base, dagegen verlief die Einwirkung von Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid glatt.

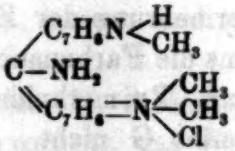
Wir bekamen somit für unsere Vergleiche folgende Reihen von Farbstoffen:

I. Reihe: Diphenylmethanderivate.

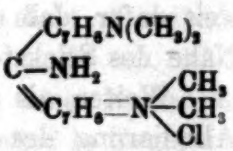
1.



2.

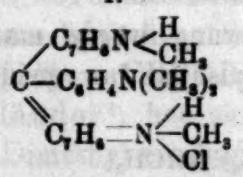


3.

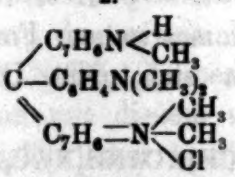


II. Reihe: Triphenylmethanderivate.

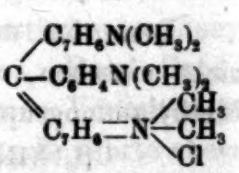
1.



2.



3.



Die hier formulierten sechs Farbstoffe wurden ebenso wie Auramin und Krystallviolett auf gebleichte tannierte Baumwolle ausgefärbt. In der Auraminreihe konnten nur verhältnismäßig geringe Unterschiede festgestellt werden. Bedeutender waren die Unterschiede in Nuance und Farbkraft in der Phenyldi-o-tolylmethanreihe. Die Farbe geht von Rotviolett durch Blauviolett schließlich in reines Blau über. Beiden Reihen gemeinsam ist aber, daß die Färbekraft der Verbindungen mit steigender Alkylzahl sehr stark abnimmt.

Experimentelles.

Diphenylmethanfarbstoffe.

Dimethyldiamidodi-o-tolylketon.

Gemäß den Angaben von Gnehm und Wright[1]) gewannen wir das Dimethyldiamidodi-o-tolylketon durch Spaltung des Auramin G, das wir von der Baseler Gesellschaft für chemische Industrie bezogen. Das Keton fällt aus der salzsauren Lösung mit Natronlauge in hellgelben Flocken, die aus allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, selbst aus Aceton, zunächst nur als rotbraune, zähflüssige Massen[2]) erhalten wurden. Erst nach längerem Stehen wurden diese Massen fest und zeigten, aus Aceton mehrmals umkrystallisiert, den von Gnehm und Wright angegebenen Smp. 80°—81°.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Ketons in Benzol; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol entsprechend den Angaben von Gnehm und Wright bei 220°.

Trimethyldiamidodi-o-tolyliminomethan.

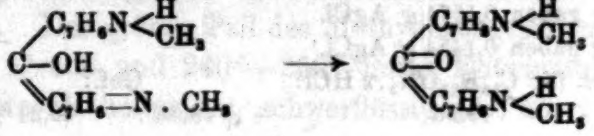
20 g Auramin G wurden in der gerade nötigen Menge absoluten Alkohols heiß gelöst und nach Zusatz von 8,5 g (1 Mol.) Dimethylsulfat und 3 g Magnesiumoxyd im Wasserbad am aufsteigenden Kühler eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten Lösung krystallisierte in kleinen basaltähnlichen Prismen ein rotbrauner Körper aus, der bei 240° schmolz. Nach öfterem Umkrystallisieren nahm er eine mehr gelbe Farbe an und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 243°—244°.

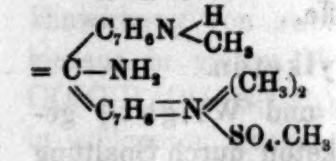
I. 0,2780 g gaben 26,1 ccm N bei 21° und 751 mm.
II. 0,1905 g gaben 18,0 ccm N bei 21° und 761 mm.
III. 0,1605 g gaben 0,0921 g $BaSO_4$.
IV. 0,1872 g gaben 0,1092 g $BaSO_4$.

---

[1]) Ber. 35, 913 (1902).

[2]) Möglicherweise braucht das primär entstehende Carbinol längere Zeit, um sich in das krystallinische Keton umzulagern:



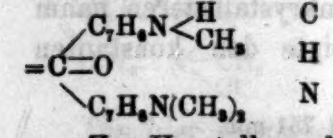
für $C_{19}H_{27}O_4N_3S$		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
	N	10,71	10,71	10,78 %
			III.	IV.
	S	8,15	7,88	8,01 %.

Das entstandene methylschwefelsaure Trimethyldiamidodi-o-tolyliminomethan ist einer der gesuchten Auraminfarbstoffe und wird im folgenden immer als „Auramin GG" bezeichnet werden.

Trimethyldiamido-o-tolylketon.

10 g Auramin GG wurden in Wasser gelöst, mit 12 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Natronlauge im Überschuß hinzugegeben. Dabei fielen hellgelbe Flocken aus. Diese sind in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Amylalkohol leicht löslich, schwer dagegen in niedrig- wie in hochsiedendem Petroläther und in Ligroin. Aus einem Gemisch von Benzol mit hochsiedendem Petroläther wurde die Verbindung als hellgelbes krystallinisches Pulver erhalten und schmolz nach öfterem Umkrystallisieren bei 128°—129°.

0,1930 g gaben 0,5400 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.
0,1716 g gaben 0,4821 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.
0,2094 g gaben 19,1 ccm N bei 23° und 750 mm.
0,1872 g gaben 17,0 ccm N bei 20° und 748 mm.

für $C_{18}H_{22}ON_2$		Berechnet:	Gefunden:	
	C	76,53	76,31	76,45 %
	H	7,85	7,71	7,76 „
	N	9,95	10,14	10,23 „ .

Zur Herstellung des salzsauren Salzes wurden 2 g Keton in Alkohol gelöst und 3 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Aus dieser Lösung fiel das Salz auf Zusatz von Äther. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 216° und bildet in reinem Zustande kleine silberglänzende Blättchen mit schwachem rötlichen Schimmer.

0,1953 g gaben 0,1574 g AgCl.
0,1776 g gaben 0,1454 g AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{22}ON_2 . 2\,HCl$:	Gef.:	
Cl	19,96	19,93	20,24 %.

Das Pikrat gewannen wir durch Zusammengießen der äquivalenten, in Alkohol gelösten Mengen beider Komponenten. Hellorange Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren bei 171° schmolzen.

0,1610 g gaben 21,6 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1756 g gaben 23,6 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Ber. für $C_{18}H_{22}ON_2.2\,C_6H_3O_7N_3$:	Gef.:	
N	15,17	15,29	15,42 %.

Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon.

Das Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon entsteht durch Methylierung des Dimethyldiamidodi-o-tolylketons mit Dimethylsulfat in Benzol.

Wendet man kein Magnesiumoxyd an, so bildet sich methylschwefelsaures Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon, das sich als zähes rotbraunes Öl am Boden des Kolbens sammelt. Dieses Öl löst man nach dem Abgießen des Benzols in Wasser und etwas Alkohol, fällt die Base mit Natronlauge, löst in Äther, trocknet diese Ätherlösung gut und unterwirft nach dem Verdunsten des Äthers den zähen, öligen, rotbraunen Rückstand der fraktionierten Destillation. Hierbei geht das tetramethylierte Keton bei 12 mm Druck und 240°—250° als hellgelbes Öl über, das nach dem Verreiben mit hochsiedendem Petroläther krystallinisch erstarrt.

Einfacher gestaltet sich die Herstellung des neuen Ketons bei Zusatz von Magnesiumoxyd zum Methylierungsgemisch.

20 g gut getrocknetes Dimethyldiamidodi-o-tolylketon werden in 150 ccm Benzol gelöst, diese Lösung mit 8 g Magnesiumoxyd und 20 g Dimethylsulfat versetzt und vier bis fünf Stunden lang am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt. Dann wird filtriert, längere Zeit mit Tierkohle gekocht, mit Kali getrocknet und der größte Teil des Benzols abdestilliert. Läßt man die eingeengte Lösung verdunsten, so bleibt das Keton als rotbraune zähe Substanz zurück, die auch aus anderen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten ist. Die eingeengte Lösung wird daher der fraktionierten Destillation unterworfen. Der größte Teil des Methylierungsproduktes geht bei 12 mm Druck und 240°—250° unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe als hellgelbes, schwerflüssiges Öl über, das nach

dem Verreiben mit hochsiedendem Petroläther zu schwach gelben Krystallen erstarrt. Dieser Körper läßt sich nunmehr auch aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, umkrystallisieren und schmilzt schließlich konstant bei 85,5°.

Um die bei der Destillation eintretende Zersetzung zu vermeiden, wurde später das Verfahren dahin abgeändert, daß nach der Behandlung der Benzollösung mit Tierkohle noch einige Minuten lang mit gepulvertem Natriumhydroxyd gekocht wurde. Hierauf wurde filtriert, der größte Teil des Benzols abgedampft und der Rückstand mit viel hochsiedendem Petroläther versetzt. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisierte beim Erkalten das Keton sofort und fast rein vom Smp. 83°—84°. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte es den konstanten Smp. 85,5°.

0,2694 g gaben 0,7590 g CO_2 und 0,1910 g H_2O.
0,2549 g gaben 0,7167 g CO_2 und 0,1844 g H_2O.
0,1802 g gaben 15,1 ccm N bei 15° und 732 mm.
0,1954 g gaben 16,2 ccm N bei 13° und 736 mm.

für $C_{16}H_{24}ON_2$		Berechnet:	Gefunden:	
$(C_7H_6N(CH_3)_2)_2C{=}O$	C	76,96	76,84	76,68 %
	H	8,16	7,93	8,09 „
	N	9,48	9,44	9,28 „ .

Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, schwer löslich nur in niedrigsiedendem Petroläther; es krystallisiert aus Äther in schwach gelben, langen, flachen, drusenförmig angeordneten Nadeln.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurden 2 g Keton in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Zugeben von Äther scheidet sich das Salz in feinen, weißen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 204°—206° unter Rotfärbung und Zersetzung schmelzen. Das salzsaure Salz zieht sehr leicht Wasser an und färbt sich dabei schwach gelb. Es löst sich dann nur noch unter Trübung in Wasser, ein Zeichen, daß die Wasseranziehung bereits eine Spaltung in Salzsäure und Keton herbeiführt.

0,2625 g gaben 0,2049 g AgCl.
0,2416 g gaben 0,1861 g AgCl.

	Ber. für $C_{19}H_{24}ON_2.2HCl$:	Gef.:	
Cl	19,21	19,30	19,05 %.

Das Platindoppelsalz wurde hergestellt, indem zunächst 2 g Keton in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wurden. Beim Hinzugeben einer alkoholischen Platinchloridlösung entstand sofort ein rotgelber flockiger Niederschlag, der nach längerem Stehen fein krystallinisch wurde. Ohne einen genauen Schmelzpunkt zu zeigen, fängt das Salz bei 240° an sich zu zersetzen.

0,1941 g gaben 0,0487 g Pt.
0,1441 g gaben 0,0354 g Pt.

	Ber. für $C_{19}H_{24}ON_2.PtCl_6H_2$:	Gef.:	
Pt	27,60	25,09	25,09.

Da die erhaltenen Werte nicht auf die Theorie stimmen, vermuteten wir, daß ein Gemenge von $C_{19}H_{24}ON_2.PtCl_6H_2$ (Pt = 27,60 %) und $(C_{19}H_{24}ON_2)_2PtCl_6H_2$ (Pt = 19,99 %) vorhanden sei, da ja solche Basen ein- und zweisäurige Salze bilden können. Das Platindoppelsalz stellten wir daher noch einmal in möglichst saurer Lösung her. Die Substanz wurde wieder im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Glühen wurde gefunden:

0,1780 g gaben 0,0443 g Pt = 24,80 %,

also übereinstimmend mit den Werten des zuerst hergestellten Salzes. Nunmehr wurden entsprechende Mengen des Salzes vier Stunden lang im Thermostaten auf 90° erhitzt und im Vakuumexsiccator erkalten lassen. Dies wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt, die schon nach weiterem vierstündigen Erhitzen eintrat, und dann die Substanz geglüht. Hierbei wurde erhalten:

Versuche Nr.	A. Konst. Gewicht vor dem Erhitzen	B. Konst. Gewicht nach dem Erhitzen	Gefunden Pt	% für A	% für B
I.	0,1730 g	0,1660 g	0,0430 g	24,86	25,90
II.	0,1914 g	0,1833 g	0,0478 g	24,97	26,08

Da die Werte von B, im Durchschnitt = 25,99 % Pt, dem Werte 25,91 % Pt in einer Verbindung $C_{19}H_{24}ON_2.PtCl_6H_2 + C_2H_5OH$ entsprechen, muß man annehmen, daß nach dem

ca. achtstündigen Erhitzen auf 90° noch ein Salz mit 1 Mol. Krystallalkohol zurückgeblieben ist. Bei einem weiteren Versuche wurde auf 120° erhitzt, aber schon nach kurzer Zeit trat Braunfärbung ein, ohne daß es gelang, Gewichtskonstanz zu erreichen; bei dieser Temperatur zersetzte sich also das Salz. Ein von Krystallalkohol freies Chlorplatinat war nicht zu bekommen.

Das Oxalat bildet einen hellgelben, feinkrystallinischen Niederschlag, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171°—172° unter Zersetzung schmolz.

0,1974 g gaben 12,6 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1523 g gaben 9,6 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{24}ON_2.C_2H_2O_4$:	Gef.:	
N	7,27	7,28	7,26 %.

Das Pikrat entsteht zunächst als gelber flockiger Niederschlag, der beim Umkrystallisieren als Alkohol in Form kleiner gelber Nädelchen vom Smp. 192° gewonnen wird.

0,1737 g gaben 22,2 ccm N bei 15° und 753 mm.
0,2253 g gaben 29,1 ccm N bei 15° und 753 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{24}ON_2.2C_6H_3O_7N_3$:	Gef.:	
N	14,89	14,84	15,00%.

Reduktion des Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon zu Tetramethyldiamidodi-o-tolylcarbinol.

Die Reduktion wurde zunächst nach der für Gewinnung des Tetramethyldiamidobenzhydrols gegebenen Vorschrift[1]) mit 5prozent. Natriumamalgam in siedendem absoluten Alkohol durchgeführt.

Da aber das Reduktionsprodukt so nur schwer in fester Form erhalten wurde, modifizierten wir später das Verfahren ähnlich wie Möhlau und Heinze[2]) das getan haben, als sie die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrol durcharbeiteten.

9 g Keton wurden in 300 ccm Alkohol von 96% gelöst und mit 60 g 3prozent. Natriumamalgam 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber dekantiert, in viel Wasser gegossen und über Nacht stehen

[1]) Vgl. Michler und Dupertuis, Ber. 9, 1900 (1876).
[2]) Ber. 35, 359 (1902).

gelassen. Die zuerst milchig getrübte Flüssigkeit war dann klar und das erst schmierig ausgeschiedene Reaktionsprodukt fest geworden; teilweise hatte es sich in radial gruppierten Nädelchen abgeschieden, die bei ungefähr 70° schmolzen. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf dem Tonteller wurde aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert und wie bei dem ersten Verfahren ein weißes Pulver vom Smp. 76° erhalten. Die Ausbeute betrug 80—90% der Theorie.

0,2152 g gaben 0,6024 g CO_2 und 0,1724 g H_2O.
0,1935 g gaben 0,5410 g CO_2 und 0,1537 g H_2O.
0,1706 g gaben 13,8 ccm N bei 13° und 762 mm.
0,2105 g gaben 17,5 ccm N bei 17° und 748 mm.

		Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{19}H_{26}ON_2$				
$=C\begin{cases}C_7H_6N(CH_3)_2\\OH\\H\\C_7H_6N(CH_3)_2\end{cases}$	C	76,44	76,34	76,25 %
	H	8,78	8,96	8,89 „
	N	9,42	9,59	9,49 „ .

Das Tetramethyldiamidodi-o-tolylcarbinol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, hochsiedendem Petroläther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in niedrigsiedendem Petroläther, beim Erhitzen etwas leichter. Eisessig löst mit blauvioletter Farbe.

Das Pikrat fällt in gelben, sich zusammenballenden Flocken aus, die erst nach längerem Ssehen fest werden. Es schmilzt bei 145°, nachdem es sich schon bei 140° grün gefärbt hat.

0,1354 g gaben 17,7 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,1570 g gaben 20,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{26}ON_2 . 2C_6H_3O_7N_3$:	Gef.:	
N	14,84	15,06	14,92 %.

Tetramethyldiamidodi-o-tolyliminomethan.

Diesen Farbstoff, den wir im folgenden immer mit „Auramin GGG“ bezeichnen werden, erhielten wir nach einem Verfahren, das der Herstellung[1]) des Auramins aus Michlerschem Keton entspricht.

10 g Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon, 10 g Zinkchlorid und 10 g Chlorammonium wurden gut gemengt im Ölbad zwei

[1]) Vgl. W. Fehrmann, Ber. 20, S. 2847.

Stunden lang auf 150°—160° erwärmt. Das Gemenge schmolz schon unter 100° zusammen und nahm eine dunkelgelbe Farbe an. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Schmelze gepulvert, von Chlorzink und überschüssigem Chlorammonium mit etwas kaltem, salzsäurehaltigem Wasser befreit und dann mit heißem Wasser ausgezogen. Aus der gelben heißen Lösung schied sich das salzsaure Auramin beim Eintragen von Kochsalz in dunkelgelben Flocken aus. Die Ausbeute war aber sehr gering. Der weitaus größere, in Wasser unlösliche Teil der Schmelze erwies sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Keton. Bei einem zweiten Versuche wurde mit der doppelten Menge Chlorzink sechs Stunden lang auf 160°—170° erhitzt, ohne daß es gelang, eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Aus alkoholischer Lösung scheidet sich Auramin GGG nicht wieder fest aus. Es wurde durch Umkrystallisieren aus 60° heißem Wasser rein in dunkelgelben Flocken erhalten. Die Flocken wurden im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und ließen sich dann zu einem gelben Pulver zerreiben, das keinen Schmelzpunkt besaß, sondern bei ungefähr 250° zu verkohlen anfing.

0,1530 g gaben 16,9 ccm N bei 16° und 758 mm.
0,1451 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 746 mm.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_3Cl$:	Gef.:	
N	12,70	12,85	12,61 %.

Der Formel $H_2N.C[C_7H_6N(CH_3)_2]:C_7H_6:N(CH_3)_2Cl$ entspricht auch das Resultat der Aufspaltung durch verdünnte Salzsäure, bei der glatt Tetramethyldi-o-tolylketon zurückgebildet wurde.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Salzsaures Tetramethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol.

(Isomeres Krystallviolett.)

Gnehm und Wright[1]) haben bei ihrer Untersuchung des Dimethyldiamidodi-o-tolylketons dem Methylviolett ähnliche Farbstoffe daraus nicht gewonnen. Wir stellten Tetramethyl-

[1]) A. a. O.

triamidophenyldi-o-tolylcarbinolchlorhydrat durch Kondensation von Dimethyldiamidodi-o-tolylketon mit Dimethylanilin nach folgendem Verfahren[1]) her.

10 g fein gepulvertes und gut getrocknetes Dimethyldiamidodi-o-tolylketon wurden in 20 g Dimethylanilin heiß gelöst und in die erkaltete Mischung 6 g Phosphortrichlorid eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ein. Die Mischung erwärmt sich und nimmt eine tiefblaue Färbung an. Nach kurzer Zeit beginnt die Masse zu krystallisieren und zu einem intensiv blau gefärbten Krystallbrei zu erstarren. Nach längerem Stehen wurde das Kondensationsprodukt in heißem Wasser gelöst, Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugegeben und das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom abdestilliert. Die zurückgebliebene Farbstoffbase wurde von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und heiß in der zur Bildung des Chlorhydrats genau erforderlichen Menge Salzsäure gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten beim Eintragen von Chlornatrium das salzsaure Tetramethyldiamidophenyldi-o-tolylcarbinol aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde es rein in kleinen, grünlich schimmernden, dem Methylviolett ähnlichen Krystallen erhalten.

0,1786 g gaben 16,3 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,1652 g gaben 14,9 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{30}N_3Cl$:	Gef.:	
N	10,33	10,53	10,37 %.

Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu einer wäßrigen Lösung des Farbstoffes fiel das Tetramethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol in braunroten Flocken aus. Diese Flocken flossen bei längerem Stehen zu einer zähen, sich allmählich violett färbenden Masse zusammen. Sie lösten sich ziemlich leicht in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, konnten aber aus keinem krystallinisch erhalten werden. Wir lösten sie daher in Benzol, kochten längere Zeit mit Tierkohle, filtrierten durch ein doppeltes Filter und ließen den größten Teil des Benzols verdunsten. Von dem zurückbleibenden zähflüssigen Öl wurden entsprechende Mengen in

[1]) Vgl. D. R. P. 27787.

Schiffchen drei Stunden lang im Thermostaten auf 90° erwärmt und dann im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure neben Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2082 g gaben 20,1 ccm N bei 16° und 744 mm.
0,1739 g gaben 16,7 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{31}ON_3$:	Gef.:	
N	10,83	11,03	10,95 %.

Pentamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinolchlorhydrat.

10 g fein gepulvertes und gut getrocknetes Trimethyldiamidodi-o-tolylketon wurden in 25 g Dimethylanilin heiß gelöst und in die erkaltete Mischung 5 g Phosphortrichlorid eingetragen. Die Reaktion trat sofort ein. Das tiefblau gefärbte Kondensationsprodukt wurde über Nacht stehen gelassen, in heißem Wasser gelöst und genau so weiter behandelt, wie die Lösung des Kondensationsproduktes bei der Darstellung des tetramethylierten Carbinolchlorhydrates. Aus der Lösung des reinen Farbstoffes fiel beim Eintragen von Kochsalz das Pentamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinolchlorhydrat aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde es gereinigt und nach dem Trocknen als tiefblaues, metallisch glänzendes, etwas hygroskopisches Krystallpulver erhalten.

0,2842 g gaben 24,5 ccm N bei 16° und 758 mm.
0,2436 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{32}N_3Cl$:	Gef.:	
N	9,99	10,02	10,29 %.

Durch Fällen mit Natronlauge erhält man das Carbinol in rotbraunen Flocken. Diese sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer löslich in niedrig- wie in hochsiedendem Petroläther. Sie konnten aber aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden.

0,1902 g gaben 17,7 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,1581 g gaben 14,4 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{33}ON_3$:	Gef.:	
N	10,44	10,74	10,48 %.

Salzsaures Hexamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol.

Dieses Homologe des Krystallvioletts wurde hergestellt

nach dem Verfahren, das Gattermann[1]) für die Kondensation von Michlers Keton mit Dimethylanilin gibt.

10 g Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon wurden in 25 g Dimethylanilin heiß gelöst, mit 10 g Phosphoroxychlorid versetzt und in einem trockenen Kolben, auf den ein kurzes, mit Wattebausch verschlossenes Chlorcalciumrohr gesetzt war, 5 Stunden lang auf einem kochenden Wasserbade erhitzt. Die tiefblau gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt, und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Erkalten wurde die Farbbase filtriert, mit Wasser ausgewaschen und so lange mit kochendem, 5 g Salzsäure auf 1000 ccm enthaltendem Wasser behandelt, als noch stark gefärbte Lösungen resultierten. Der Farbstoff wurde mit Kochsalz ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert; er läßt sich nur schwierig und höchst unvollkommen aussalzen, vor allem fällt er immer in ziemlich klebriger Form. Erst nach längerem Trocknen lassen sich diese Massen zu einem krystallinischen, dunkelvioletten, schwach metallisch glänzenden Pulver zerreiben, das aber sehr leicht Wasser anzieht und verschmiert.

0,3001 g gaben 24,9 ccm N bei 16° und 748 mm.
0,2710 g gaben 22,7 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{34}N_3Cl$:	Gef.:	
N	9,66	9,52	9,62 %.

Wurde die wäßrige Lösung dieses Methylvioletts mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so fiel die Base, das Hexamethyltriamidophenyldi-o-tolylcarbinol, in rotbraunen Flocken aus, die bei längerem Stehen zu einem blauviolett gefärbten, zähen Öl zusammenflossen. Sie ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, konnte aber zunächst aus keinem krystallinisch erhalten werden. Nach wochenlangem Stehen war das bei Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Öl etwas fester geworden. Beim Verreiben mit Alkohol war es dann nach kurzer Zeit zu einer von der blauvioletten Alkohollösung durchtränkten Krystallmasse erstarrt. Durch Filtrieren und Abpressen auf Tonscherben erhielt man feine weiße Krystalle, die bei 115° bis

[1]) Praxis des organ. Chemikers.

116° schmolzen und an der Luft einen bläulichen Schimmer annahmen.

0,2619 g gaben 24,0 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,2325 g gaben 21,2 ccm N bei 19° und 744 mm.

	Ber. für $C_{27}H_{33}ON_3$:	Gef.:	
N	10,09	10,47	10,26 %.

Versuch zur Darstellung von Hexamethyltriamidotri-o-tolylcarbinolchlorhydrat.

Durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethyl-m-toluidin in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist das salzsaure Hexamethyltriamidotri-m-tolylcarbinol erhalten worden.[1])

Da, wie oben angeführt, Dimethyl-o-toluidin mit Phosgen nicht unter Ketonbildung reagiert, so war die direkte Darstellung von Hexamethyltriamidotri-o-tolylcarbinol natürlich ausgeschlossen. Aber auch der Versuch, das auf anderem Wege gewonnene Tetramethyldiamidodi-o-tolylketon mit Dimethyl-o-toluidin zu kondensieren, schlug fehl; die Ausgangsmaterialien wurden fast quantitativ zurückerhalten und die geringen Spuren von Farbstoff, die auftraten, sind wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Ausfärbung der Farbstoffe.

Die Ausfärbung der Farbstoffe wurde auf gebleichter, tannierter Baumwolle vorgenommen. Die Farbstoffe der Auraminreihe wurden 0,5 prozent. ohne jeden Zusatz, die der Methylviolettreihe 0,25 prozent. mit 1 Tropfen verdünnter Essigsäure ausgefärbt. Mit dem Garn wurde kalt eingegangen. Im Verlauf einer Stunde wurde dann die Temperatur der Flotte auf 70° gebracht. Die Stränge wurden in Leitungswasser ausgerungen, gespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Bäder waren vollständig ausgezogen. Zum Vergleiche wurde bei den Auraminfarbstoffen das salzsaure Tetramethyldiamidodiphenyliminomethan, „Auramin O“, und bei den Triphenylmethanfarbstoffen das salzsaure Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, „Krystallviolett“, mit ausgefärbt. Im

---

[1]) Ber. 24, 561.

folgenden bezeichnet „Violett I“ das tetramethylierte, „Violett II“ das pentamethylierte und „Violett III“ das hexamethylierte Carbinolchlorhydrat.

In der Auraminreihe zeigt sich der bekannte Nuancenunterschied zwischen „Auramin O“, dem Diphenylmethan- und „Auramin G“, dem Di-o-tolylmethanderivat. Bei den o-Tolylderivaten „Auramin G“, „Auramin GG“ und „Auramin GGG“ ist nur eine geringe Nuancenverschiebung zu verzeichnen. „Auramin GG“ zeigt aber ein etwas reineres Gelb als „Auramin G“, während „Auramin GGG“ noch grünstichiger als „Auramin G“ ist und eine geringere Farbkraft besitzt.

In der Violettreihe zeigt „Krystallviolett“ die bekannte, sehr blaustichige Nuance des Hexamethyltriamidotriphenylcarbinolsalzes. Während man nun bei dem mit ihm isomeren „Violett I“ eine ähnliche Nuance hätte erwarten sollen, entsprechend der weitgehenden Analogie, die Dimethylanilin und Monomethyl-o-toluidin zeigen, ist hier eine Art Rückschlag zu verzeichnen. Die rotviolette Nuance gleicht fast der des am wenigsten methylierten Hoffmannschen Violetts. Bei „Violett II“ nimmt das Violett entsprechend der größeren Zahl der Methylgruppen am Stickstoff einen blauen Ton an, während „Violett III“ mit der höchsten Methylzahl in dieser Reihe eine fast rein blaue Farbe zeigt. Gleichzeitig ist aber auch zu bemerken, daß die Farbkraft von „Violett II“ und „Violett III“ bedeutend geringer ist, als diejenige von „Krystallviolett“ und „Violett I“. — Der Farbenwechsel in der Violettreihe bestätigt vor allem auch die Regel, daß mit der Vermehrung der Methylgruppen eine Verschiebung der Farbennuance nach Blau eintritt.

Aus dem Resultat der Ausfärbung geht ferner hervor, daß die Häufung der Methyle eine starke Verminderung der Färbekraft zur Folge hat, genau so, wie die Häufung von Alkylen die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms im Dimethyl-o-toluidin bedeutend herabsetzt.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

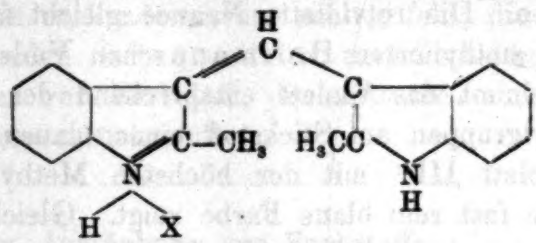
C. Über Chinolin-Indolfarbstoffe;

von

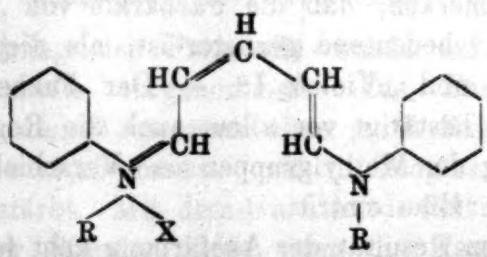
W. König.

Der von Ellinger[1]) entdeckte Aldehyd der Indol-β-Carbonsäure ist gleich seinem α-Methylsubstitutionsprodukt durch die Fähigkeit ausgezeichnet, sich bei Gegenwart von Mineralsäuren mit Indolen oder auch mit sich selbst — in diesem Falle unter Abspaltung von Ameisensäure — zu kondensieren, wobei Farbstoffe der Formel (I) entstehen[2]), welche denselben Chromophor besitzen wie die sogenannten Pyridinfarbstoffe (II).

I



II



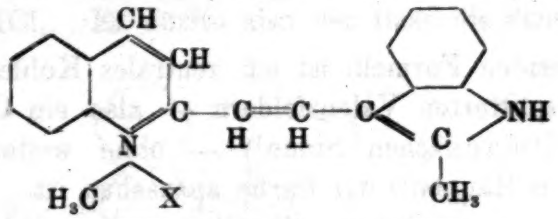
Es schien von vornherein möglich, mit Hilfe dieser Aldehyde noch eine Reihe anderer ähnlich konstituierter Verbindungen zu synthetisieren, insbesondere auch solche, welche eine noch längere Kette konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten. Diese Vermutung bestätigte sich in weitem Umfange, denn es wurde gefunden, daß sich jene Aldehyde außerordentlich leicht mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen, des-

[1]) Ber. 39, 2515. [2]) Dies. Journ. 84, 201.

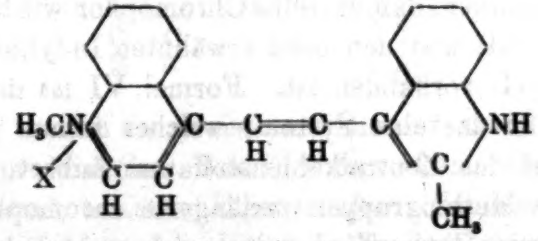
gleichen mit α- und γ-Picolinium- und α,α'-Lutidiniumsalzen, ja sogar mit 9-Methylacridiniumsalzen kondensieren. Hierbei entstehen gelbe, rote, blaurote bis blaue, basische Farbstoffe. Näher untersucht wurden vorläufig nur die Kondensationsprodukte von Chinaldinjodmethylat resp. -perchlorat und Lepidinjodmethylat einerseits mit dem Aldehyd der α-Methylindol-β-carbonsäure andererseits. Man erhält die neuen Verbindungen in glatter Reaktion durch Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Letzteres wirkt als Kondensationsmittel in der bekannten Weise, wie es Knoevenagel[1]) zuerst dargelegt hat: es entstehen offenbar intermediär labile, aber darum um so reaktionsfähigere Alkylidenbispiperidine, welche die Kondensation vermitteln.

Nach der Analyse kommt den Chinaldinderivaten die Formel III, den Lepidinderivaten die Formel IV zu.

III



IV

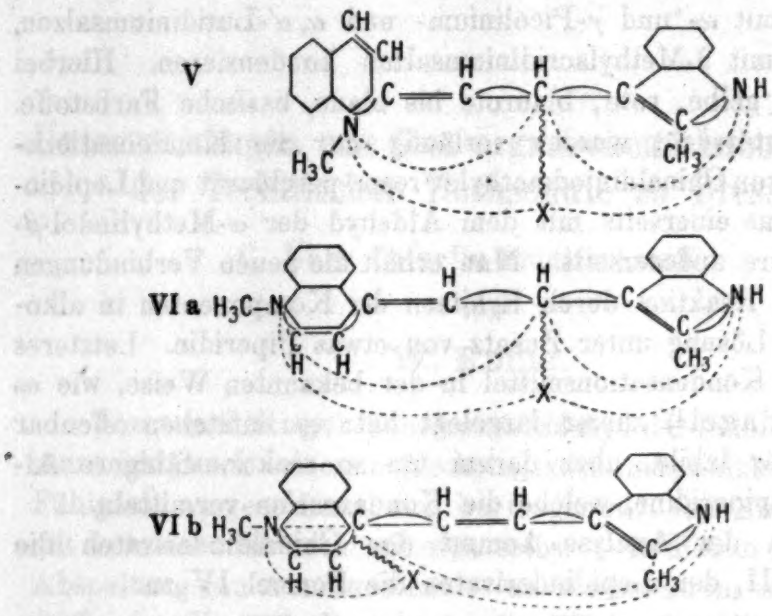


Diese beiden Strukturbilder entsprechen der bisher allgemein üblichen Darstellungsweise, bei welcher die feineren Valenzbeziehungen, welche zwischen Chromophor und auxochromen Gruppen vorhanden sind, nicht weiter zum Ausdruck gebracht werden. Berücksichtigt man diese Nebenvalenzbeziehungen unter Zugrundelegung der neuerdings von H. Kauffmann[2]) aufgestellten geistvollen Valenzlinientheorie, so wird man sie etwa gemäß Schema V und VIa bzw. b modifizieren müssen.[3])

[1]) Ber. 31, 738.

[2]) H. Kauffmann, Die Valenzlehre.

[3]) Für die Pyridinfarbstoffe sind analoge Strukturformeln in



In beiden Formeln ist ein zentrales Kohlenstoffatom mit stark zersplitterten Valenzfeldern — also ein Carboniumatom im Kauffmannschen Sinne[1]) — ohne weiteres erkennbar, welches als Hauptsitz der Farbe anzusehen ist. Formel V läßt deutlich erkennen, daß derselbe Chromophor wie bei den Pyridinfarbstoffen (II) und den oben erwähnten Indylindolidenmethanfarbstoffen (I) vorhanden ist. Formel VI ist dadurch charakterisiert, daß das eine System, welches seinen positivierenden Einfluß auf das Zentralkohlenstoffatom äußert, eine um zwei konjugierte Methingruppen verlängerte chromophore Kette besitzt. Dieser Unterschied prägt sich natürlich auch in der Farbe aus. Die alkoholische Lösung von V, sowie seine Ausfärbung auf tannierter Baumwolle sind gelbrot, bei VI blaurot.

Die neuen Farbstoffe geben leicht Perjodide. Ihre am meisten charakteristische Eigenschaft offenbart sich jedoch bei der Behandlung mit starken Alkalien. Dabei entstehen nämlich außerordentlich tieffarbige Basen, die gewissermaßen eine Art umgekehrter Halochromie zeigen. So gibt z. B. der Farb-

---

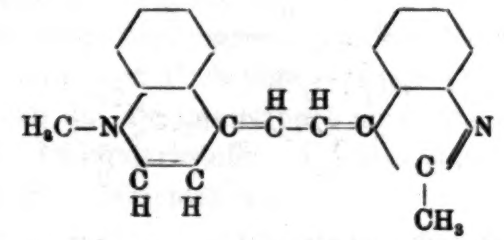
einer eben erschienenen Arbeit von W. König und G. Becker (dies. Journ. 85, 353) aufgestellt worden.

[1]) Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 480.

stoff V eine blaurote Farbbase, welche mit Säuren wieder in den gelbroten ursprünglichen Farbstoff übergeht, während die aus dem Farbstoff VI mit Alkalien entstehende blaue Base mit Säuren den blauroten Lepidinfarbstoff zurückliefert.

Von den beiden Farbbasen wurde vorläufig nur die vom Lepidin derivierende etwas näher untersucht. Sie bildet, in Acetonlösung dargestellt, prachtvolle, stahlblaue Nadeln, die sich aus Chloroform umkrystallisieren lassen, wobei sie in grünschimmernde Krystalle übergehen, welche zwei Moleküle Krystallchloroform enthalten. Beim Erhitzen auf ca. 150° verflüchtigt sich letzteres, und die Base verwandelt sich in braungrüne Krystalle, welche zerrieben ein rotbraunes Pulver darstellen, während das Pulver der chloroformhaltigen Substanz dunkelblau erscheint. Nach den bisher ausgeführten Analysen entspricht ihre Zusammensetzung der empirischen Formel: $C_{21}H_{18}N_2.2\,CHCl_3$. Es dürfte also der Base die Struktur VII zukommen.

VII



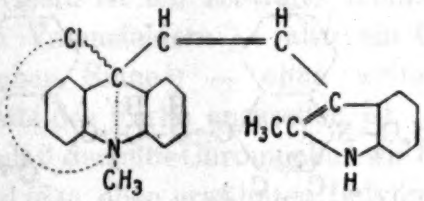
Sie würde sonach in gewissem Sinne der aus Fuchsin darstellbaren Homolkaschen Base[1]) entsprechen. Gleich dieser hat sie sehr stark basische Eigenschaften; sie kann beispielsweise aus Ammonsalzen Ammoniak in Freiheit setzen. Sie ist ferner in besonderer Weise dadurch ausgezeichnet, daß sie mit den verschiedensten Solventien mehr oder weniger tief gefärbte Lösungen gibt, deren Nuance von gelbrot (beim Wasser) über rotviolett (beim Alkohol) und blauviolett (beim Chloroform) bis blau (beim Pyridin und Nitrobenzol) variiert. In wäßriger Lösung erleidet sie teilweise eine Umwandlung in eine in goldglänzenden, gelben Nädelchen krystallisierende Substanz, welche mit Säuren den ursprünglichen Farbstoff zurückliefert. Vielleicht ist der sich hier abspielende Vorgang analog dem Übergang der Homolkaschen Base in die Fuchsinpseudobase.

[1]) Ber. 33, 758; 36, 4022; 38, 581.

Die Eigenschaft, derartige viel tiefer gefärbte Basen zu geben, kommt auch den aus α- und γ-Picoliniumsalzen, sowie aus Lutidiniumsalzen dargestellten Verbindungen zu. So gibt z. B. der gelbe α-Picolinfarbstoff eine blutrote, der γ-Picolinfarbstoff eine blaurote Farbbase. Von dem näheren Studium dieser Basen sind interessante Aufschlüsse in farbentheoretischer Beziehung zu erhoffen.

Es ist beabsichtigt, auch homologe Chinoliniumsalze, ferner α- und γ-Methylphenopyrylium- und -thiopyryliumsalze der Kondensation mit Indolaldehyden zu unterwerfen. Auch die Halogenalkylate des μ-Methylbenzothiazols werden heranzuziehen sein. Besonders lohnend dürfte das Studium der aus 9-Methylacridiniumsalzen hervorgehenden Kondensationsprodukte sein, wie daraus zu schließen ist, daß z. B. 9-Methylacridinchlormethylat mit Methylketolaldehyd einen rein blauen Farbstoff von der vermutlichen Konstitution VIII liefert.

VIII

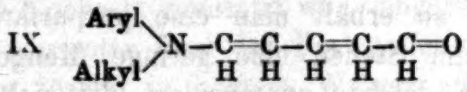


Dieser Farbstoff verhält sich gegen Alkali etwas anders als die Chinaldinium- und Lepidiniumverbindungen. Auch erfolgt seine Bildung unter anderen Umständen, denn das alkalische Piperidin versagt als Kondensationsmittel, während Mineralsäuren außerordentlich rasch zum Ziele führen.

Bei der Variierung der Aldehydkomponente wird man vor allen Dingen den Indolaldehyd selbst, ferner auch die Pyrrolaldehyde, sowie die von Friedländer[1]) dargestellten Indoxyl-, Oxythionaphten- und Oxindolaldehyde zu berücksichtigen haben. Des weiteren eröffnet sich ein sehr ergiebiges Feld für die Forschung, wenn man die von Zincke[2]) entdeckten, durch alkalische Spaltung gewisser Pyridinfarbstoffe erhältlichen Aldehyde der allgemeinen Formel IX heranzieht. Diese Aldehyde kondensieren sich nämlich besonders leicht mit all' den oben

[1]) Ber. 43, 1971; 44, 3098.
[2]) Ann. Chem. 338, 127.

erwähnten Cyclammoniumsalzen, wobei eine große Schar neuer, teilweise sehr tief gefärbter Substanzen resultiert. Von be-



sonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß diese neuen Farbstoffe auch außerordentlich leicht aus den Pyridinfarbstoffen selbst erzeugt werden können, wenn man diese bei Gegenwart von Piperidin mit Chinaldinium- und Lepidiniumsalzen usw. kondensiert.

Schließlich wird noch versucht werden, einen Teil der erwähnten Farbstoffe gewissermaßen auf umgekehrtem Wege zu synthetisieren, nämlich ausgehend von den Halogenalkylaten der Aldehyde der Chinaldin- resp. Cinchoninsäure einerseits und von Indolen andererseits. Auf diesem Wege dürften voraussichtlich auch die am Stickstoff des Indolrings alkylsubstituierten Farbstoffe zu gewinnen sein, bei denen das Verhalten gegenüber Alkalien besonders studierenswert erscheint.

Die im nachstehenden experimentellen Teil beschriebenen Eigenschaften der neuen Farbstoffe (III und IV) eröffnen auch gewisse Ausblicke auf die immer noch umstrittene Konstitution der sogenannten Cyaninfarbstoffe. Darüber soll in einer folgenden Mitteilung kurz berichtet werden.

Experimentelles.

1a. Farbstoff aus α-Methylindol-β-carbonsäurealdehyd und Chinaldinjodmethylat (Formel III bzw. V).

5,4 g Chinaldinjodmethylat und 3 g Aldehyd wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Piperidin ca. eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das Kondensationsprodukt schied sich sehr bald in Gestalt kleiner, braunroter Krystalle aus. Die Ausbeute betrug ca. 5 g; die in der Mutterlauge vorhandenen Anteile ließen sich nur schwer gewinnen. — Die neue Substanz schmilzt oberhalb 280° und löst sich ziemlich schwer in Alkohol und heißem Wasser mit gelbroter Farbe. Die Lösungen werden durch Mineralsäuren kaum verändert, selbst nicht durch konzentrierte Schwefelsäure. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Natronlauge.

Setzt man zu der Suspension des fein gepulverten Farbstoffs in Aceton oder Chloroform oder auch in Alkohol konzentrierte Natronlauge zu, so erhält man eine purpurfarbene Lösung, aus der sich beim Stehen eine geringe Menge blaugrüner, goldglänzender Nädelchen ausscheiden, die sich auf Zugabe von Wasser beim Stehen allmählich in eine braune Substanz verwandeln. Es handelt sich jedenfalls, da die Nädelchen halogenfrei sind, um die freie Farbbase, die indessen noch nicht näher charakterisiert worden ist. Die Analyse des bei 150° getrockneten Farbstoffjodids ergab folgende Werte:

0,1033 g gaben 6 ccm N bei 14° und 750 mm.
0,2015 g gaben 0,1118 g AgJ.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N_2J$:	Gef.:
N	6,6	6,70 %
J	29,8	29,97 „ .

1b. Farbstoff aus Chinaldinmethylperchlorat.

Das noch nicht beschriebene Chinaldinmethylperchlorat wurde durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Chinaldinjodmethylats bzw. des Einwirkungsproduktes von Dimethylsulfat auf Chinaldin mit Natriumperchlorat erhalten. Es stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast farblose Prismen vom Smp. 154° dar. Die Substanz ist in heißem Wasser mäßig, in kaltem ziemlich schwer löslich.

0,1040 g gaben 0,1958 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NClO_4$:	Gef.:
C	51,26	51,35 %
H	4,70	4,77 „ .

10 g Methylindolaldehyd und 16 g Perchlorat wurden mit 1 ccm Piperidin und 150 ccm Methylalkohol eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Aus der sehr bald blutrot gewordenen Lösung krystallisierten allmählich 19,5 g des Farbstoffperchlorats aus. Die Substanz wurde durch Auskochen mit Methylalkohol gereinigt und stellt mikroskopische, braunrote Nädelchen dar, die oberhalb 300° unter explosiver Zersetzung schmelzen.

0,1437 g gaben 9,0 ccm N bei 15° und 748 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N_2ClO_4$:	Gef.:
N	7,04	7,19 %.

Aus dem Perchlorat wurde das Chlorid $C_{21}H_{19}N_2Cl$ dargestellt, indem jenes in Aceton suspendiert und mit ca. 20prozent.

Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Die rote Acetonlösung der freien Farbbase wurde in überschüssige, kalte, verdünnte Salzsäure, der Kochsalz zugesetzt war, eingerührt. Es entstand ein dicker, orangeroter Brei des Farbstoffchlorids. Dieses ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Tannierte Baumwolle wird in dieser Lösung orangerot angefärbt. Das Chlorid, welches oberhalb 290° schmilzt, gibt ein Quecksilberchloriddoppelsalz, welches demjenigen des oben erwähnten Indylindolidenmethanfarbstoffs (I) analog ist.[1])

2. Farbstoff aus dem Aldehyd der α-Methylindol-β-carbonsäure und Lepidinjodmethylat

(Formel IV bzw. VI).

Die Darstellung und Reinigung ist völlig analog der des Chinaldinderivats. Die Lösung färbt sich in diesem Falle blaurot, und der Farbstoff krystallisiert sehr bald aus. Er nimmt dabei ein Molekül Krystallalkohol auf, das durch Erhitzen auf etwa 150° leicht zu verjagen ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich denen des isomeren Farbstoffes. Aus wäßrig-alkoholischer Lösung wird tannierte Baumwolle blaustichigrot angefärbt. Mit Mineralsäuren verändert der Farbstoff seine Nuance ebenfalls nicht. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

I. 0,1220 g des im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Farbstoffs gaben 0,2592 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.

II. 0,1087 g gaben 0,2284 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N_2J, CH_3OH$:	Gef.: I.	II.
C	57,64	57,90	57,31 %
H	5,05	4,76	5,22 „ .

III. 0,1651 g des bei 150° getrockneten Farbstoffs gaben 9,6 ccm N bei 11,5° und 756 mm.

IV. 0,2942 g gaben 0,1635 g AgJ.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N_2J$:	Gef.: III.	IV.
N	6,60	6,85	— %
J	29,80	—	30,04 „ .

[1]) Dies. Journ. 84, 211.

3. Freie Base des Lepidinfarbstoffes.

Sie wurde durch Umsetzung des Farbstoffperchlorats, welches analog dem Chinaldinfarbstoffperchlorat gewonnen worden war, aber nicht näher untersucht wurde, mit Natronlauge in Acetonlösung dargestellt. Es wurden beispielsweise 18 g fein gepulvertes Perchlorat in 100 ccm Aceton suspendiert und dann mit 100 ccm 20prozent. Natronlauge durchgeschüttelt. Es entstand sehr bald eine tiefblauviolette Lösung, die rasch zu einem Brei wunderbar blauschimmernder Nadeln erstarrte. Die Krystalle wurden abgenutscht und färbten sich beim Stehen an der Luft unter Einbuße des Metallglanzes oberflächlich braun. Zur Reinigung wurden sie aus viel Chloroform umkrystallisiert, aus welchem sie sich in Gestalt prächtig grünglänzender Nadeln abschieden. Diese enthalten zwei Moleküle Krystallchloroform, die durch längeres Erhitzen auf 160° verjagt werden können. Auf die großen Unterschiede in der Färbung, welche sich ergeben, wenn man die Base mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, ist schon im allgemeinen Teil hingewiesen worden. Die Base schmilzt bei 240° unter Zersetzung (Gasentwicklung) und hinterläßt eine braune glänzende Schmelze, die noch näher zu untersuchen sein wird.

0,2339 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° 0,1026 g.
0,1950 g Substanz gaben 0,3078 g AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$, 2 $CHCl_3$:	Gef.:
$CHCl_3$	44,5	43,9 %
Cl	39,6	39,0 „ .

Nachschrift: Herr Dr. A. Kaufmann (Genf), dem vorliegende Arbeit vor der Drucklegung eingesandt wurde, hat — wie er mir brieflich mitteilt — ebenfalls schon vor längerer Zeit Chinaldiniumsalze usw. mit Aldehyden bei Gegenwart von Piperidin kondensiert im Anschluß an demnächst zu veröffentlichende Untersuchungen über die Umsetzung von Nitrosoverbindungen mit jenen Salzen. So hat er z. B. Derivate von Acridin- und Chinaldinaldehyd, sowie Oxy- und Amidobenzaldehyd einerseits und Chinaldinium- und Picoliniumsalzen usw. andererseits erhalten. — Bei der weiteren Bearbeitung des neuen Gebietes werde ich mich daher auf die oben speziell hervorgehobenen Aldehyde beschränken.

W. König.

Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens und der Bildungsweise der Harzsäuren. II;

von

John Köhler.

(Hierzu Tafel I.)

Als eine Seltenheit in unseren Kiefern- und Fichtenwäldern kommt unter der Borke dicht am Holze ein weißes, krystallinisches Harz vor, bestehend aus einer Mischung reiner Harzsäuren. Dieses Harz wurde die ersten Male während der Wintermonate angetroffen, weshalb demselben der Name Winterharz gegeben wurde.[1]) Die Sapinsäuren, wie die in dem Winterharz enthaltenen Säuren benannt wurden, sind äußerst labile Körper, empfindlich gegen Wärme und den Sauerstoff der Luft. Ich habe später Winterharz auch während anderer Jahreszeiten angetroffen; es enthielt dann aber auch Terpentinöl. Obwohl man demnach die Bildung des Winterharzes nicht — wie ich anfangs geneigt war anzunehmen — nur dem Winter zuweisen kann, ist es doch, infolge der Empfindlichkeit der Sapinsäuren, natürlich, daß diese Jahreszeit sich in erster Linie für die Entstehung und das Einsammeln desselben eignen wird.

Außer für das Studium der Sapinsäuren ist die Entdeckung des Winterharzes auch von Bedeutung für die Erforschung der Muttersubstanz der Harzsäuren. Gewöhnliches Harz besteht stets aus einer großen Menge Stoffe, was in hohem Grade die Beantwortung der Frage nach den genetischen Verhältnissen der Harzsäuren erschwert. Das Winterharz dagegen besteht nur aus Harzsäuren, weshalb es auch bei Ausgehen von diesem Material leichter sein muß, die Muttersubstanz der Harzsäuren zu erforschen. Die Abwesenheit von Terpentinöl oder Resten desselben im Winterharz deutet darauf hin, daß die Harzsäuren schon von Anfang an frei von diesem, bisher als unvermeidlich angesehenen Begleiter gewesen sind. Sind aber die Harzsäuren

[1]) Klason u. Köhler, dies. Journ. [2] 73, 337.

während des Transportes durch die Harzkanäle nicht in Terpentinöl gelöst gewesen, wie hat dieser Transport dann stattgefunden? Eine wichtige Beobachtung zur Beantwortung dieser Frage, die ja aufs engste mit der noch wichtigeren nach der Entstehung der Harzsäuren zushmmenhängt, wurde bei einer Gelegenheit gemacht, als Winterharz eingesammelt wurde. Wie im vorigen Aufsatz näher beschrieben, wurde beim Ablösen der Borke beobachtet, daß eine klare Flüssigkeit ausfloß, die sehr bald in ein Winterharz überging, das kein Terpentinöl zu enthalten schien. Daß diese flüssige Substanz, die demnach eine Art Muttersubstanz der Harzsäuren sein muß, angetroffen wurde, war jedoch ein reiner Zufall. Das Vorkommen von Winterharz gibt sich im allgemeinen auf keine andere Weise zu erkennen als dadurch, daß die Borke einen kleinen Buckel bildet; es ist unter solchen Umständen klar, daß das Antreffen einer Stelle, wo die Muttersubstanz der Harzsäure fließt, noch schwieriger sein wird. Desgleichen ist es verständlich, daß die Untersuchung der Muttersubstanz wegen der Schnelligkeit, mit der sie sich umwandelt, ihre großen Schwierigkeiten haben wird.

Während einer Studienreise im Sommer 1906 besuchte ich im August-September das Schweizer Hochland, und zwar den Kurort Wengen im Berner Oberland, auf dem südlichen Abhang des Männlichen, in der Hoffnung, unter den dortigen klimatischen Verhältnissen in reichlicherem Maße Winterharz anzutreffen, als es in unserem Lande der Fall ist. Meine Annahme erwies sich auch als richtig, denn ich fand dort ein reiches Material und erhielt auch Gelegenheit, einige Untersuchungen an der Muttersubstanz des Harzes anzustellen.

Die Wälder auf dieser Seite des Männlichen bestehen aus der Rottanne (*Picea excelsa Lk.*), die sich von der schwedischen Fichte äußerlich nur dadurch unterscheidet, daß ihre Borke eine tiefrote Farbe aufweist. Auf der Sonnenseite des Baumes bricht sie auf, rollt sich in grauen, leicht abnehmbaren Blättchen zusammen und erscheint dazwischen stark gelbrot. Die Vegetationsgrenze für die Rottanne geht bis auf 2000 m hinauf. Der Wald leidet stark unter Schneelawinen und dem Föhn. Die Lawine bricht die Bäume um, und Steine verletzen sie. Durch den starken Luftdruck werden die Spitzen abgebrochen, ebenso durch den Föhnwind, der hauptsächlich im Frühling,

aber auch im Oktober weht. Auffallend ist es auch, wie die Bäume, selbst wo sie dicht stehen, viel weniger Zweige auf der dem Berge zugewandten Seite haben, wo der Wind längs der Bergwand herunterfährt. Auf den Abhängen ist der Boden sehr trocken und steinig, wodurch der Waldwuchs beeinträchtigt wird. In den Tälern ist der Wald schöner. Der Temperaturunterschied in der Sonne und im Schatten ist beträchtlich. Im Schatten ist die Luft stets kühl wie an einem kalten, klaren Herbsttage in Mittelschweden. Ich erwähne dies, da meines Erachtens hierin die Erklärung dafür liegt, daß das Winterharz, trotz der Wärme, die sonst hier während dieser Jahreszeit herrscht, sich nicht so schnell oxydiert. Winterharz anzutreffen ist indessen auch hier nicht gerade leicht. Der Boden ist stark abschüssig, und man muß lange suchen. Dagegen ist das Vorkommen von gewöhnlichem Harz augenscheinlich reichlicher, als bei uns in Schweden. Oft sieht man Baumstämme, die mit Harz ganz überzogen sind, und von den Zapfen tropft er im Sonnenschein ständig herunter und hängt in langen Trauben herab.

Während meiner Streifzüge in den Wäldern nach Winterharz sah ich eines Tages, daß die Borke an einem Baume nahe dem Boden einen recht großen Buckel bildete, und daß aus einer feinen Spalte derselben weißes Harz am Stamme herabgeflossen war (Fig. 1, S. 526). Nachdem dieses Außenharz entfernt war, begann ich die Borke abzulösen, um zu dem Innenharz zu gelangen, aber kaum war das Messer durch die Borke gedrungen, als eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit kräftig hervorquoll. Glücklicherweise war ich mit großen Glasröhren versehen, und in einigen Minuten hatte ich etwa 200 ccm der Flüssigkeit aufgesammelt — nichts ging verloren. Nachdem die Röhrchen fast gefüllt worden, wurden sie gut zugepfropft. Die Flüssigkeit hatte einen schwachen, frischen Geruch von Winterharz und nichts, was an den mehr oder weniger scharfen Geruch des Terpentinöls erinnerte. Erstaunt hierüber fragte ich mich, ob dies vielleicht die Muttersubstanz von Harz sein könnte, die ich in so großer Menge gefunden hatte. Die Lösung des Rätsels erhielt ich jedoch bald, denn nach nur wenigen Minuten begann die Flüssigkeit sich zu trüben, und bald hatten sich große weiße Flocken gebildet.

Nach einigen Stunden war die ganze Röhre mit einer weißen, krystallinischen Masse angefüllt, danach aber schien sich das Verhältnis zwischen der festen und der flüssigen Substanz nicht weiter zu ändern. War die Ursache hiervon die, daß die Berührung mit der Luft von zu kurzer Dauer gewesen

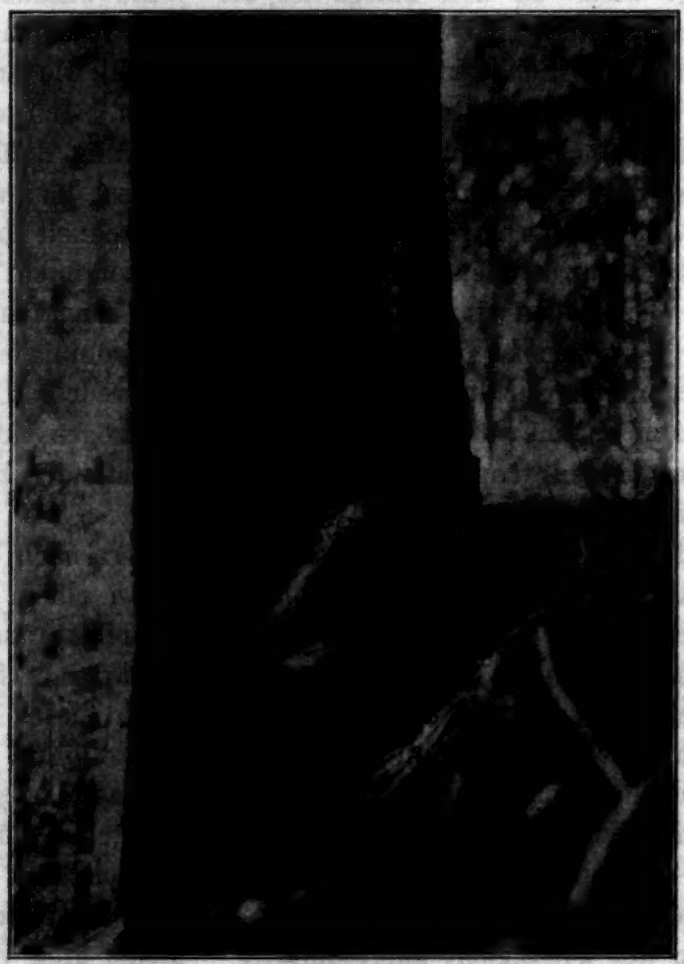


Fig. 1.

war — oder war möglicherweise auch Terpentinöl vorhanden, das ich bisher nie zusammen mit Winterharz beobachtet hatte? Eine kleine Probe von der abgeschiedenen klaren Flüssigkeit, die mehrere Tage lang in einem offenen Probierröhrchen gestanden hatte, zeigte, daß nicht alle Flüssigkeit den Stoff zu fester Substanz abgab, sondern daß ein Teil aus Terpentinöl bestand, dessen charakteristischer Geruch nun auch deutlich

hervortrat. Eine weitere Menge fester Substanz war jedoch ausgefallen. Wenn ich die kurze Zeit, die das Ausfließen der Flüssigkeit in Anspruch genommen hatte, mit der langen Zeit verglich, die wahrscheinlich verflossen war, bevor die Höhle unter der nicht luftdichten Borke sich gefüllt hatte, ohne daß

Fig. 2.

vollständige Oxydation eingetreten war, erschien es nicht wahrscheinlich, daß die Berührung mit der Luft allein die Bildung des festen Körpers verursacht hatte. In der folgenden Nacht stieg ich daher wieder zu meinem Harzbrunnen empor, mit einer Laterne mit rotem Glas ausgerüstet, um festzustellen, ob vielleicht das Sonnenlicht die kräftige Ursache der Umwandlung gewesen war. Nur einige wenige Kubikzentimeter

Flüssigkeit konnte ich nun erhalten; dies war aber genügend, um zu sehen, daß sie sich bei rotem Licht ebenso verhielt wie im Tageslicht. Nachdem alle flüssige Substanz abgezapft worden war, schnitt ich die Borke in großen Stücken ab und fand nun, teils auf der Borke, teils auf dem Holze selbst die schönsten, großen Krystalle sitzen (Fig. 2, S. 527). Die Krystalle, wie auch die zuvor erwähnten festen und flüssigen Substanzen wurden zum Schutze gegen die Luft in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, aus denen die Luft mittels Kohlensäure ausgetrieben worden war. Taf. I, Fig. 1 gibt in etwas weniger als natürlicher Größe ein Borkenstück mit den daran festsitzenden Krystallen wieder.

Es galt nun, bei dem nächsten gleichartigen Harzfund die Flüssigkeit so vorsichtig abzapfen zu können, daß an derselben einige Untersuchungen, wie Bestimmung von Molekulargewicht, Säurezahl usw., ausgeführt werden konnten, bevor sie eine Umwandlung erfuhr. Hierzu mußte ein kleines Laboratorium eingerichtet werden, und die notwendigen Apparate wurden von Scherer in Bern gemietet. Während ich hierauf wartete, suchte ich nach neuen Harzstellen und fand schließlich auch einige Bäume, bei denen aus guten Gründen angenommen werden konnte, daß unter ihrer Borke Winterharz und vielleicht auch flüssige Substanz zu finden war. An dem Stamm des einen Baumes, an dem die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt wurden, war an zwei Stellen, ungefähr 6 und 10 m vom Boden aus, zu sehen, daß weißes Harz von schwachen Erhöhungen der Borke herabgeronnen war. Um darin etwa befindliche Flüssigkeit entleeren zu können, wurden kleine Glasröhren angefertigt, deren Aussehen aus Fig. 3 hervorgeht. Die winklig gebogene Spitze war dazu bestimmt, unter die Borke eingestochen zu werden. Das andere Ende der Glas-

Fig. 3.

röhre wurde durch einen kurzen Vakuumschlauch mit einem kleinen Glasbehälter verbunden. Die ganze kleine Röhre wurde durch den Behälter mit Quecksilber gefüllt, wonach die Spitze durch ein feines Loch unter die Borke eingestochen wurde. Als der Glasbehälter nun vorsichtig gesenkt wurde, wurde die Flüssigkeit in die Röhre gesaugt, ohne daß diese mit der Luft in Berührung kam. Der entstandene leere Raum in der Borke wurde gleichzeitig durch eine feine Röhre mit Kohlensäure aus einem am Stamme festgebundenen Kohlensäureapparat gefüllt. Nachdem eine Röhre mit der Flüssigkeit gefüllt worden, wurde sie sofort an beiden Enden zugeschmolzen, und damit beim Zuschmelzen die Flüssigkeit nicht erhitzt würde, wurde die Spitze der Röhre leer gelassen und nicht mehr Flüssigkeit in die Röhre eingesaugt, als bis zum Anfang des unteren ausgezogenen Teiles derselben, welch letzterer andauernd vom Quecksilber eingenommen wurde.

Von der dem Boden nächstbelegenen Harzstelle, der einzigen, die Flüssigkeit enthielt, wurden nun auf diese Weise zwei Röhren gefüllt, die unmittelbar nach dem Zuschmelzen in einem mitgebrachten Behälter auf Eis gelegt und so rasch wie möglich nach dem Hotel heruntergetragen wurden, wo unverzüglich eine Untersuchung der andauernd völlig klaren Flüssigkeit vorgenommen wurde. Am folgenden Tage wurde in gleicher Weise in mehrere Röhren die übrige Flüssigkeit abgezapft. In keiner dieser Röhren hielt sie sich jedoch länger als eine kurze Weile klar, sondern begann sich bald zu trüben und dasselbe Aussehen wie bei der oben beschriebenen Gelegenheit anzunehmen, wo keine Vorsichtsmaßregeln zum Ausschluß der Luft getroffen worden waren. Da unmittelbar nach der ersten Abzapfung die kleinen Löcher in der Borke sorgfältig verstopft worden waren, kann jedoch nicht gut angenommen werden, daß Luftzutritt den Anlaß zu der Veränderung der Flüssigkeit in den Röhren gegeben hat. Der wirkliche Anlaß für die verschiedenen Resultate ist mir immer noch ein Rätsel. Ein geringer, unbewußter Unterschied in der Arbeitsweise kann jedoch hinreichend sein, das Gleichgewicht bei einem so labilen Körper, wie der fragliche sich erwiesen hat, zu stören, und ein glücklicher Zufall kann es bewirken, daß der Versuch vielleicht einmal unter zehn Fällen

gelingt. Das hier hinter der Borke gefundene Winterharz lag in einer dünnen, weißen, krystallinischen Schicht auf dem Holz und zeigte keine sphäroidalen Krystalle wie die oben erwähnten.

Die höher hinauf an demselben Baume gelegene Harzfundstelle enthielt, wie erwähnt, keine Flüssigkeit. Als ich den emporgewölbten Teil der Borke weggeschnitten, überraschte es mich, auf der Unterseite derselben ein Winterharz von ungewöhnlichem Aussehen zu finden. Es bestand nämlich aus einer ganzen Menge kleiner prismatischer Krystalle, so deutlich, daß die Krystallform später hat bestimmt werden können — und aus dieser wie aus den übrigen Bestimmungen hat sich ergeben, daß es aus so gut wie reiner Lävopimarsäure bestand. Tafel 1, Fig. 2, gibt in etwas weniger als natürlicher Größe das ausgeschnittene Borkenstück mit daran sitzendem Winterharz wieder.

Im folgenden berichte ich über die Untersuchung des gefundenen Materials, soweit sie die Muttersubstanz der Harzsäuren betrifft. Was dagegen die Untersuchung der Harzsäuren selbst, die noch nicht abgeschlossen ist, anbelangt, so werde ich die Ergebnisse derselben später vorlegen.

Von den beiden Röhren, in denen die Flüssigkeit sich klar gehalten hatte, wurde die eine zur Molekulargewichtsbestimmung, die andere zur Bestimmung der Säurezahl verwandt. — Das Molekulargewicht wurde nach der Gefriermethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt. Damit die Flüssigkeit während des Versuches so wenig als möglich mit der Luft in Berührung käme, wurde sie aus der Röhre, nachdem die Spitzen abgebrochen, mittels Kohlensäure ausgetrieben, wobei die winklig gebogene Spitze so nahe wie möglich über den Eisessig in der Gefrierröhre gehalten wurde.

Die zum Versuch angewandte Flüssigkeit wog 0,6193 g, der Eisessig 23,4028 g, die Gefrierpunktserniedrigung betrug 0,660°. Das Molekulargewicht war also 156,37.

Da die Flüssigkeit ja kein einheitlicher Körper ist, so ist das gefundene Molekulargewicht approximativ gleich der Summe der Molekulargewichte der in ihr enthaltenen Stoffe. Um aus dem gefundenen Werte das Molekulargewicht der Muttersubstanz der Harzsäuren berechnen zu können, muß man nicht

nur die Molekulargewichte der übrigen Stoffe, sondern auch die relative Menge sämtlicher Komponenten kennen. Die ergänzenden Untersuchungen, die hierzu notwendig waren, wurden erst nach der Rückkehr nach Stockholm ausgeführt und dabei die Röhren angewandt, die von demselben Baume her beim zweiten Abzapfen gefüllt wurden, und in denen die Umwandlung der Muttersubstanz in Harzsäuren bereits vor sich gegangen war.

Zur Feststellung der Natur der Muttersubstanz wurde, wie erwähnt, der Inhalt der zweiten Röhre titriert, wobei die Entleerung der Röhre in derselben Weise wie bei der Molekulargewichtsbestimmung geschah. Die Flüssigkeit wurde in eine alkoholische Alkalilösung aufgenommen, worauf der Überschuß an Alkali durch Titrieren mit Salzsäure bestimmt wurde.

Auf 40 ccm n/10 KOH wurden beim Zurücktitrieren 35,2 ccm n/10 HCl verbraucht. Die Flüssigkeit, die 0,2114 g wog, hatte demnach 4,8 ccm n/10 KOH verbraucht. Die entsprechende Säurezahl für die Flüssigkeit ist 127,4, die, wie wir sehen werden, beträchtlich die für die bereits in Harzsäuren umgewandelte Flüssigkeit übersteigt.

In zwei der Röhren, in denen diese Umwandlung vor sich gegangen war, wurde gleichfalls durch Titrierung mit alkoholischem Alkali die Menge Harzsäure zu 49,9 und 47,6 Proz. bestimmt. Der erstere dieser Werte entspricht der Säurezahl 92,8 für den ganzen Inhalt der Röhre.

An dem Inhalt einer anderen Röhre, in der gleichfalls die Umwandlung bereits eingetreten war, wurde die Molekulargewichtsbestimmung durch die Gefriermethode vorgenommen. Der Inhalt der Röhre wog 1,0451 g, der Eisessig 20,6210 g, die Gefrierpunktserniedrigung betrug 0,880°. Das Molekulargewicht war also 224,61. Da der Harzsäuregehalt im Durchschnitt 48,8 Proz. beträgt, berechnet sich das Molekulargewicht des Terpentinöls zu 151 unter der Voraussetzung, daß der Inhalt nur aus Harzsäuren (Molekulargewicht 302) und Terpentinöl besteht.

Wenn bis auf weiteres auch angenommen wird, daß dieselbe Terpentinölmenge in der untersuchten, nicht umgewandelten Flüssigkeit enthalten war, und daß der Rest derselben aus Muttersubstanz bestand, so berechnet sich das Molekular-

gewicht der letzteren zu 162. Es ist jedoch sofort zu bemerken, daß angenommen werden muß, daß diese Flüssigkeit auch einige bereits fertig gebildete Harzsäuren enthält, weshalb der angeführte Wert des Molekulargewichts zu hoch ist und den höchsten Grenzwert desselben bezeichnet. Vermutlich geschieht die Umwandlung in Harzsäuren unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wodurch — infolge der Gewichtszunahme — das Verhältnis zwischen dem Terpentinöl einerseits und der betreffenden Muttersubstanz und den Harzsäuren andererseits geändert wird. Diese Gewichtsänderung trägt auch dazu bei, den Wert des Molekulargewichts der Muttersubstanz zu erhöhen. Aber auch unter Berücksichtigung der Unsicherheit, die somit dem gefundenen Werte der Molekulargröße anhaftet, scheint mir dieser deutlich darauf hinzuweisen, daß die Harzsäuren durch Vereinigung zweier Moleküle der Muttersubstanz entsteht. Hiervon ausgehend will ich nachstehend eine Erklärung des letzten Stadiums in der Bildung der Harzsäuren zu geben versuchen.

Bekanntlich wird sowohl die Holzmasse als die Innenborke bei der Fichte von Harzkanälen sowohl in vertikaler als in horizontaler Richtung durchzogen. In beiden Fällen sind diese Kanäle, die ja nichts anderes als Interzellularräume sind, von parenchymatischen protoplasmaführenden Zellen, Epithelzellen, umgeben. Die horizontalen Kanäle sind in Markstrahlen lokalisiert und scheinen ihren Ursprung in den vertikalen zu haben. Als wahrscheinlich darf wohl angenommen werden, daß die Harzsäuren und die Terpene nicht als solche durch die mit Wasser getränkten Zellwände diffundieren können. Tschirch hat geglaubt nachweisen zu können, daß ihre Bildung in einer schleimigen Membranschicht nach außen von der protoplasmaführenden Zelle vor sich geht. Diese resinogene Schicht, die den Harzkanal umgibt, soll also aus der Zelle eine Muttersubstanz aufnehmen, die geeignet ist, durch die Zellwand hindurchzugehen, und dann dieselbe in Harzsäuren bzw. Terpene umwandeln. Diese Anschauung möchte ich dahin modifizieren, daß die Umwandlung der Muttersubstanz meistens außerhalb des Holzes, in der Luft, nachdem die Muttersubstanz die Kanäle verlassen hat, vor sich geht, und in einer rein chemischen Umwandlung besteht, wobei die lebende Zelle keine

Rolle spielt. Meines Erachtens besteht die Muttersubstanz der Harzsäuren aus einem Aldehyd oder campherartigen Körper $C_{10}H_{16}O$. Durch Kondensierung zweier solcher Moleküle unter Abspaltung von Wasser und Aufnahme von Sauerstoff entstehen die Harzsäuren. Am einfachsten kann man sich die Muttersubstanz als ein Aldehyd und den Reaktionsverlauf folgendermaßen denken:

$$2C_9H_{15}CHO + O = C_{19}H_{29}COOH + H_2O.$$

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Terpene und auch gewisse Harzsäuren oxydiert werden, stößt die Annahme einer solchen raschen Oxydation auf keine Schwierigkeit.

Werden bei der Berechnung des Molekulargewichts der Muttersubstanz die der obigen Reaktion gemäß entstehende Gewichtsveränderung und die Wasserabspaltung berücksichtigt, so ergibt sich als Molekulargewicht 154, das ja nahe mit dem hier angenommenen theoretischen 152 übereinstimmt.

Daß die Muttersubstanz Alkali aufnimmt, wie das aus meinen Versuchen hervorgeht, dürfte vielleicht darauf hindeuten, daß intermediär eine Säure gebildet wird:

$$C_9H_{15}CHO + O = C_9H_{15}COOH,$$

die sich dann mit einem anderen Molekül Muttersubstanz zu Harzsäure kondensiert:

$$C_9H_{15}COOH + C_9H_{15}CHO = C_{19}H_{29}COOH + H_2O.$$

Da es sich zeigte, daß die an den obenerwähnten Fundstätten erhaltenen Krystalle in dem einen Falle aus so gut wie reiner Lävopimarsäure und in dem anderen zu etwa 25% aus Lävopimarsäure bestanden, während die aus der Flüssigkeit derselben Fundstätte gebildeten festen Substanzen fast ausschließlich Sapinsäuren ausmachten, so scheint es, als wenn die Muttersubstanz dieser gegen Luftsauerstoff unempfindlichen Lävopimarsäure desto empfindlicher sei gegen Oxydation, und daß dies vielleicht der Anlaß ist, weshalb diese Säure sich zuerst bildete. Die Sapinsäuren, die den Rest des Winterharzes bilden, besitzen dagegen einen hohen Grad von Empfindlichkeit gegen die Luft; sie können in dieser Hinsicht mit den Terpenen verglichen werden und gleich diesen Sauerstoff an andere Körper abgeben. Es hat sich nämlich beim Arbeiten mit Mischungen von Lävopimarsäure und Sapinsäuren gezeigt, daß die Gegenwart

der letzteren Säuren es sehr erschwert, die Lävopimarsäure von ihnen zu trennen, trotzdem diese Säure so vorzüglich krystallisiert; die ganze Masse färbt sich gelb und wird schmierig, wenn der Zutritt der Luft nicht ausgeschlossen wird. Die Sapinsäuren bilden sicherlich primär Peroxyde, deren aktiver Sauerstoff entweder zur Selbstoxydation verbraucht oder an andere oxydierbare Körper, wie die Lävopimarsäure, abgegeben wird. Dieser Umstand dürfte auch dazu beigetragen haben, daß die Lävopimarsäure solange der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist, noch mehr aber dürfte dies dem Verhalten der Säure beim Erwärmen zuzuschreiben sein, worauf ich in dem folgenden Aufsatze noch zurückkommen werde. Es besteht die Absicht, die Untersuchungen, über die im vorstehenden berichtet worden ist, noch zu ergänzen und weiterzuführen.

Stockholm, im November 1911.

Chemische Untersuchung des Fichtenharzes (von Picea excelsa Lk.). III;

von

John Köhler.

Es ist früher von Klason und mir nachgewiesen worden, daß die krystallisierenden Harzsäuren des in Schweden gewöhnlichen Fichtenharzes, des Sommerharzes, beim Erhitzen — Destillation im Vakuum — in isomere Säuren, Kolophonsäuren, übergehen.[1]) Zwei von diesen Säuren, oder genauer, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, Gruppen von Säuren, wurden dargestellt, beide optisch aktiv, die eine die Polarisationsebene nach links, die andere nach rechts drehend. Da indessen keine der beiden Säuren einheitlich war und ihr genetisches Verhältnis zu den Natursäuren im Harz nicht sicher festgestellt war, so schlugen wir vor, sie bis auf weiteres α- und β-Kolophonsäure zu benennen. Die beiden Säuren waren iso-

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 337.

morph und krystallisierten in Mischung sehr gut, weshalb bei fraktionierter Krystallisation des Säuregemisches eine Änderung der Schmelztemperatur und des Drehungsvermögens, nicht aber der Krystallform eintrat. Die ursprünglichen Harzsäuren im Sommerharz wurden als identisch mit den in einer anderen Sorte hier vorkommenden Fichtenharzes — Winterharz — angetroffenen Sapinsäuren betrachtet. Bei späteren Versuchen sind auch durch Erhitzen dieser Säuren Kolophonsäuren dargestellt worden.

Wir erkannten bald, daß die schwerer lösliche, linksdrehende α-Kolophonsäure identisch mit der aus Harz und Kolophonium herstammenden, aus mehreren verschiedenen Nadelholzarten dargestellten Abietinsäure war. Zwischen diesen beiden Säuren herrschte nämlich volle Übereinstimmung bezüglich der Krystallform, und bei Behandlung mit Ammoniak zeigte die α-Kolophonsäure dieselbe charakteristische Gallertbildung wie die Abietinsäure. Bezüglich des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens fanden sich für die Abietinsäure keine sicheren Konstanten zum Vergleiche, da die hierüber vorliegenden Angaben in der Literatur sehr variieren. Mach[1]), einer der Forscher, die zuletzt auf diesem Gebiete gearbeitet haben, gibt den Schmelzpunkt der Abietinsäure zu 153° bis 154° und das Drehungsvermögen $[\alpha] = -66{,}66°$ an. Im Vergleich hierzu war der Schmelzpunkt der α-Kolophonsäure höher, 198°—199°, während das Drehungsvermögen etwas niedriger war: $[\alpha]_D = -59{,}41°$. Eine Übereinstimmung in diesen Beziehungen war auch in der Tat sehr unwahrscheinlich, da, wie im folgenden gezeigt werden wird, auch beim Erhitzen einer natürlichen Harzsäure nicht eine, sondern mehrere Kolophonsäuren entstehen, mit untereinander verschiedenem Schmelzpunkt und Drehungsvermögen. Der Vergleich beträfe demnach nicht zwei einzelne Säuren, sondern zwei Gruppen von Säuren.

Die von Mach aufgestellte Formel für Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, die zu jener Zeit in der Literatur als festgestellt galt, fanden wir nicht bestätigt, sondern es ergab sich aus

---

[1]) Ber. Akad. d. Wiss. Wien 52, Abt. IIb, S. 182, und 53, Abt. IIb, S. 509.

übereinstimmenden Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen an Kolophonsäuren, daß sie $C_{20}H_{30}O_2$ ist.[1]) Die Kolophonsäuren waren demnach isomer auch mit der Dextro- und Lävopimarsäure. Durch Versuche wurde auch gezeigt, wie schnell die Kolophonsäuren sich in der Luft oxydieren, ein Umstand, der leicht dazu führt, daß fehlerhafte Resultate erhalten werden können.

Da auch aus amerikanischem Kolophonium, das ja seit altersher als Rohmaterial zur Darstellung der Abietinsäure gedient hat, in gleicher Weise, durch Destillation im Vakuum, eine mit der α-Kolophonsäure vollkommen übereinstimmende Säure dargestellt worden war, so scheint es, als wenn ein Zweifel über die Identität der beiden Säuren nicht weiter füglich hätte herrschen dürfen; nichtsdestoweniger sagt Tschirch in seiner großen Harzmonographie, nachdem er beim Bericht über die obenerwähnte Arbeit die Drehung bei den beiden Kolophonsäuren miteinander vertauscht hat: „Es handelt sich hier offenbar um zwei Pimarsäuren.“[2]) Die Kolophonsäuren sowie die ebengenannten beiden Pimarsäuren — andere kennen wir nicht — sind jedoch allzuwohl charakterisiert, als daß eine Verwechslung derselben hätte möglich sein dürfen.

Vesterberg erachtet es für nicht unmöglich, daß die α-Kolophonsäure die Linksform zur Dextropimarsäure wäre.[3]) Er stützt sich dabei auf eine vermeintliche Übereinstimmung bezüglich des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens und auf den Umstand, daß bei den Krystallen der beiden Säuren einige Winkelwerte eine gewisse Übereinstimmung zeigen. Daß diese letztere Übereinstimmung nach Bäckström, der einen genauen krystallographischen Vergleich zwischen den beiden Säuren angestellt hat, jedoch nur zufälliger Art ist, erwähnt auch Vesterberg. Durch diese Tatsache hätte wohl der Gedanke einer vermeintlichen Antipodenschaft der beiden Säuren ausgeschlossen sein sollen, und ich hätte auch hier diese Hypothese gar nicht erwähnt, wenn nicht Vesterberg in diesem

[1]) Zu dieser Formel für die Abietinsäure ist später auch P. Levy bei seinen Untersuchungen einer aus amerikanischem Kolophonium dargestellten Säure gelangt. Zeitschr. angew. Chem. 18, 1739.

[2]) Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., 1, 597—598.

[3]) Ber. 38, 4131.

Zusammenhange und offenbar unter Festhalten an demselben Gedankengange des weiteren eine fehlerhafte Angabe bezüglich eines der Salze — des charakteristischsten, nämlich des Ammoniumsalzes —, die aus der α-Kolophonsäure dargestellt worden sind, geliefert hätte.

Er weist darauf hin, daß die Zahl der von uns dargestellten Salze allzu gering ist, um einen eingehenden chemischen Vergleich zwischen den beiden Säuren zu erlauben, zumal da wir zu den dargestellten Salzen nicht die reinste α-Kolophonsäure, sondern ein Kolophonsäuregemisch angewandt haben. Die Unrichtigkeit dieser letzteren Behauptung geht daraus hervor, daß die reinste α-Kolophonsäure eben aus einem Salz freigemacht wurde, nämlich dem Ammoniumsalz, dessen Löslichkeitsverhältnisse wir zur Spaltung der Kolophonsäuren benutzten. Daß Vesterberg dies übersehen, ist um so eigentümlicher, als er in derselben Abhandlung als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen der Dextropimarsäure und der Abietinsäure anführt, daß erstere Säure mit Ammoniak ein in feinen Nadeln krystallisierendes Salz gibt, während letztere beim Behandeln mit Ammoniak gelatiniert, die α-Kolophonsäure aber hierin völlig mit der Abietinsäure übereinstimmt.[1]) Durch den Hinweis auf diesen leicht zu beobachtenden Unterschied zwischen den beiden Säuren hat auch Vesterberg einen entsprechenden Beweis gegen seine oben erwähnte Theorie gegeben. — Die beiden Säuren sind in der Tat ganz verschiedener Natur. Die Dextropimarsäure ist eine in der Natur vorkommende Harzsäure, während die α-Kolophonsäure oder die Gruppe von Säuren, die wir nunmehr darunter verstehen, ein mehreren von den Harzsäuren der Natur gemeinsames Erhitzungsprodukt ist.

Für die Erforschung der Primärsäuren der Kolophonsäuren

[1]) Anläßlich der Bemerkung Vesterbergs, daß eine Mischung von Dextropimarsäure und Abietinsäure mit Ammoniak eine Gallerte bildet, aus der je nach dem Mischungsverhältnis zwischen den Säuren nach längerer oder kürzerer Zeit das Ammoniumsalz der Dextropimarsäure auskrystallisiert, sei daran erinnert, daß, wie Klason und Verf. gezeigt haben, auch das Ammoniumsalz der α-Kolophonsäure nach einiger Zeit aus seiner Gallerte auskrystallisiert, weshalb es unwahrscheinlich erscheint, daß aus einer Gallerte, in der beide Säuren enthalten sind, nur das Ammoniumsalz der Dextropimarsäure auskrystallisieren sollte. (Vesterberg, Ber. 38, 4127; Klason und Köhler, dies. Journ. 73, 337.)

bildete das Sommerharz ein wenig geeignetes Material, denn außer Terpenen sind in diesem neben den krystallinischen auch eine ganze Reihe amorpher Harzsäuren enthalten, welche die Oxydationsprodukte der ersteren sind und deren Gegenwart jede Umkrystallisation verhindert. Zur Wegschaffung der oxydierten Harzsäuren sind zwei verschiedene Wege angewandt worden, von denen der eine jedoch, weil Erhitzen dabei stattfindet, natürlich hier nicht zur Anwendung kommen kann, wo es das Studium der unveränderten Harzsäuren gilt. Bei Destillation der Mischung im Vakuum gehen nämlich die krystallinischen Harzsäuren in Form von Kolophonsäuren über, während ihre Oxydationsprodukte zurückbleiben und dem Anschein nach nicht unzerlegt in Gasform übergeführt werden können. Der andere Weg besteht darin, daß man, nachdem die Terpene zum größten Teile entfernt worden sind, was durch Destillation in sehr hohem Vakuum bei Zimmertemperatur geschehen kann, den Rückstand mit Petroleumäther behandelt. Die oxydierten Säuren sind unlöslich in reinem Petroleumäther, werden aber in demselben Maße gelöst, als der Petroleumäther gelöste krystallinische Harzsäuren und Terpene enthält, welch letztere bei der Destillation zurückgeblieben sind. Um die hieraus entstehenden Übelstände zu vermindern, muß man mit großen Mengen Petroleumäther arbeiten. Sind die oxydierten Säuren auf diese Weise einmal weggeschafft, so muß dann dafür gesorgt werden, daß nicht Gelegenheit zu ihrer Neubildung gegeben wird, was sonst sehr rasch in der Luft geschieht. Nachdem der Petroleumäther durch hohes Vakuum ohne Erwärmung abgetrieben worden, bleibt eine zähe, hellgelbe Masse zurück, in der allmählich kleine Krystallschuppen sich auszubilden beginnen. Nach Monaten vielleicht sind die Krystalle derart gewachsen, daß sie möglicherweise aus der umgebenden zähen Mutterlauge durch Behandlung mit verdünntem Alkohol oder einer anderen Flüssigkeit, die die amorphe Masse leichter als die Krystalle löst, freigemacht werden können. Während dieser ganzen Zeit muß Luftzutritt verhindert werden. Ist es schließlich auf diese Weise gelungen, einige Krystalle zu erhalten, so können diese nur mit großem Substanzverlust wieder umkrystallisiert werden; denn wenn die Krystalle z. B. in Alkohol gelöst werden, so tritt Krystallisation

im allgemeinen erst bei so hoher Konzentration ein, daß sich wiederum eine zähe Masse gebildet hat, die wie vorher behandelt werden muß.

Während diese Versuche angestellt wurden, war jedoch ein weit besseres Material zur Darstellung der natürlichen Harzsäuren getroffen worden. Die Untersuchung des Drehungsvermögens verschiedener Arten von Harz hatte erkennen lassen, wie wenig einheitlich und seiner Zusammensetzung nach variierend das Fichtenharz in Wirklichkeit ist. Dies führte zunächst zu einer Sortierung des Harzes nach äußeren Eigenschaften und schließlich zur Entdeckung des sog. Winterharzes. Ein geeigneteres Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser empfindlichen Körper gibt es sicher nicht.

Ich erinnere daran, daß das Winterharz, wie es in Schweden bisher angetroffen worden ist, aus reinen krystallinischen Harzsäuren besteht, mindestens zwei, der α- und β-Sapinsäure, mit derselben empirischen Formel wie die Kolophonsäuren, und daß diese Natursäuren in hohem Grade empfindlich gegen Erhitzung und Oxydation in der Luft sind. Zur Trennung der Sapinsäuren und zur Untersuchung der reinen Säuren, besonders ihres Verhaltens beim Erhitzen, wo es von besonderer Wichtigkeit ist, von einer einheitlichen Säure ausgehen zu können, mußte natürlich recht viel von dem spärlich vorkommenden Winterharz eingesammelt werden. Während der diesbezüglichen Arbeit fügte es ein glücklicher Zufall, daß ich, wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt worden ist ein Winterharz antraf, das eine andere Natursäure, nämlich die Lävopimarsäure, enthielt, welche infolge ihres Krystallisationsvermögens und ihrer relativen Unempfindlichkeit leicht in reiner Form darzustellen war. Dieses Winterharz wurde auch sofort in Arbeit genommen. Hierdurch wurden die Untersuchungen der speziellen Harzsäuren der schwedischen Nadelbäume, der Fichte wie auch der Kiefer, für eine Zeit unterbrochen; als dann aber später diese Untersuchungen wieder aufgenommen wurden, kam die Kenntnis zu statten, die unterdessen besonders betreffend der Entstehung von Kolophonsäuren aus einer einheitlichen Natursäure erworben worden war. Da es am natürlichsten erschien, dieselbe Reihenfolge

auch bei den Berichten über die diesbezüglichen Arbeiten zu befolgen, so behandeln wir im folgenden zunächst die

Lävopimarsäure.

Diese Säure ist zuvor nur im Galipot, wie das an der Luft erhärtete Harz der südfranzösischen Strandkiefer (*Pinus Pinaster Sol.*) genannt wird, angetroffen worden. Vesterberg[1]), dem es zuerst gelungen ist, sie in einigermaßen reiner Form darzustellen, bediente sich hierbei derselben Methode, wie sie Cailliot[2]) früher zur Darstellung der Dextropimarsäure und möglicherweise auch einer sehr unreinen Lävopimarsäure, von Cailliot Pyromarsäure genannt, angewandt hatte. Diese Methode besteht darin, daß das Galipot zuerst mit kaltem, verdünntem Alkohol behufs Herauslösung amorpher Harzsäuren, die mehr als die Hälfte des Harzes ausmachen, behandelt wird. Der aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand, der früher als eine einzige Säure — Pimarsäure — angesehen wurde, wird mit Natronlauge behandelt, wobei man teils einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag, teils ein leicht lösliches, nicht krystallisierendes Natriumsalz einer dritten, nicht benannten Säure erhält. Nachdem die beiden Pimarsäuren durch Salzsäure freigemacht worden, wird eine ziemlich umständliche fraktionierte Krystallisierung mit Alkohol oder noch besser Eisessig als Lösungsmittel vorgenommen. Als Endprodukt hiervon erhält man reine Dextropimarsäure, während die Lävopimarsäure als leichter löslich in den Mutterlaugen zurückbleibt. Nach einer Methode, aus diesen, die auch große Mengen Dextropimarsäure enthalten, reine Lävopimarsäure darzustellen, hat man nach Vesterberg, an dessen Beschreibung ich mich hier halte, vergebens gesucht. Nur bei einer Gelegenheit, als er eine alkoholische Lösung der beiden Säuren freiwillig abdunsten ließ, erhielt Vesterberg einige oberhalb der zuerst gebildeten Kruste ausgeschiedene, ziemlich große Krystalle, die, herausgenommen und aus Alkohol umkrystallisiert, ungefähr 1 g fast reine Lävopimarsäure lieferten. Alle späteren Versuche, aus neuen Mengen, nach dem gleichen oder nach

---

[1]) Kemiska studier öfver några hartser. Diss. Upsala 1890.
[2]) Bull. 21, 387 (1874).

anderen Verfahren, mehr von der Säure darzustellen, waren jedoch resultatlos. Die Lävopimarsäure war und blieb verschwunden, bis sie ungefähr 17 Jahre später in dem Harz der Rottanne in den Nadelwäldern der Schweiz wiedergefunden wurde.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde beschrieben, wie bei einem der Bäume in den Wäldern um Wengen herum in ca. 10 m Abstand vom Boden ein Winterharz angetroffen wurde, das aus Krystallen von fast reiner Lävopimarsäure bestand, sowie daß an demselben Stamm, obwohl näher dem Wurzelende, ca. 6 m über dem Boden, ein anderes Harzvorkommen entdeckt wurde, das außer einer dem Holz aufliegenden dünnen Schicht von Winterharz ziemlich viel flüssige Substanz enthielt, welch letztere — außer aus Terpenen — aus einer sich schnell in Harzsäuren umwandelnden Substanz bestand. Eigentümlicherweise scheint es, als wenn die Harzsäuren, die an dieser unteren Fundstelle angetroffen wurden, nur zu einem geringen Teile aus Lävopimarsäure beständen. Ein einem anderen Baume entnommenes Winterharz, das untersucht worden ist, enthielt 20—30% Lävopimarsäure. An diesem letzteren, wie auch an den übrigen Bäumen, wo Winterharz angetroffen wurde, befand sich die Fundstätte ganz nahe dem Wurzelende, wo die Bäume leicht Verletzungen durch mit Lawinen herabrollende Steine ausgesetzt sind. Da ich somit nur bei einem einzigen Baume Gelegenheit gehabt habe, näher nach dem Gipfel zu entnommenes Winterharz zu untersuchen, so muß es bis auf weiteres dahingestellt bleiben, ob das Vorkommen der Lävopimarsäure dort eine spezielle Ursache hatte, oder ob diese Säure stets in überwiegender Menge in dem oberen, jüngeren Teil des Stammes zu finden ist. Etwas in dem Aussehen dieses Baumes, das ihn wesentlich von den übrigen unterschied, oder eine Verschiedenheit der Beschaffenheit des Bodens gegenüber der Umgebung, die sich als Ursache für das reichlichere Vorkommen der Lävopimarsäure denken ließe, war nicht wahrzunehmen. Natürlich wäre jedoch diesen Fragen weit größere Aufmerksamkeit gewidmet worden, wenn ich damals Kenntnis davon besessen hätte, von wie verschiedener Beschaffenheit das Winterharz in dem einen und dem anderen Falle wirklich war. Die Erfahrung hier in Schweden

hatte mich jedoch gelehrt, auf Grund beobachteter Variationen in der Zusammensetzung zwischen den Harzen von jedem Fundort her zu unterscheiden, was auch hier streng befolgt wurde.

Nachdem das Außenharz an dem oberen Fundorte entfernt worden, wurde die sich schwach nach außen wölbende Borke ausgeschnitten. Es stellte sich nun heraus, daß die Innenseite derselben, wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden, zum größeren Teile von kleinen, prismatischen Krystallen bedeckt war, während der übrige Raum zwischen der Borke und dem Holz von einer schneeweißen Masse mit hier und da eingesprengten kleinen, stark lichtbrechenden Krystallprismen ausgefüllt war. Weiter unten unter der Borke wurde das Harz etwas gelb und klebrig von „verharztem" Terpentinöl. Das Harz wurde nach dem Reinheitsgrade sortiert und in Glasgefäße gelegt, die, nachdem die Luft mittels Kohlensäure ausgetrieben worden, zugeschmolzen oder hermetisch verschlossen wurden. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Vorsichtsmaßregel in betreff der Lävopimarsäure nicht vonnöten ist, da diese Säure keine Oxydation an der Luft zu erfahren scheint. Krystalle von reiner Lävopimarsäure sind, ohne sich zu verändern, der Luft ausgesetzt mehrere Monate lang aufbewahrt worden. In Lösung verhält sie sich dagegen nicht völlig indifferent gegen die Luft. Auch gegen Erhitzen ist diese Säure relativ unempfindlich, geht aber doch bei stärkerer Erhitzung in Kolophonsäuren über, wie im folgenden gezeigt werden wird.

Dieselbe Unempfindlichkeit gegen den Sauerstoff der Luft besitzt nach Vesterberg auch die Dextropimarsäure. Gegen Erhitzen verhielt sich diese Säure, seinen Versuchen nach zu urteilen, stabiler als die Lävopimarsäure. Anläßlich einer früheren Bemerkung von Klason und mir, wonach es wahrscheinlich sein sollte, daß die Dextropimarsäure, als eine Natursäure, beim Erhitzen in Kolophonsäuren übergeht[1]), was unter anderem sich durch verändertes Drehungsvermögen zu erkennen geben müßte, hat nämlich Vesterberg die Dextropimarsäure im Vakuum destilliert und gezeigt, daß das

[1]) A. a. O. S. 341.

Drehungsvermögen derselben dadurch nicht geändert worden war.[1]) Für die geringe Empfindlichkeit dieser Säure beim Erhitzen spricht auch ihr bestimmter Schmelzpunkt. Eigentümlich wäre es indessen, wenn diese Natursäure so beständig gegen Wärme sein sollte, daß sie nicht umgewandelt würde. Ein stärkeres Erhitzen als das von Vesterberg angewandte und möglicherweise bereits wiederholte Vakuumdestillation werden jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach zeigen, daß dem nicht so ist.

Die verschiedene Empfindlichkeit der natürlichen Harzsäuren und die dadurch veranlaßte Bildung von Kolophonsäuren ist der nachstehenden Einteilung zugrunde gelegt worden, die, da diese verschiedene Empfindlichkeit sich wahrscheinlich als in engem Zusammenhang mit der Konstitution der Säuren stehend erweisen wird, bis auf weiteres ihre Berechtigung haben dürfte.

A. Natürliche Harzsäuren.

I. Säuren, die sich nicht an der Luft oxydieren und relativ beständig beim Erhitzen sind.

II. Säuren, die sich leicht an der Luft oxydieren und sehr empfindlich gegen Erhitzen sind.

Zu den ersteren gehören die beiden Pimarsäuren und zu den letzteren die Sapinsäuren.

Beide Arten von Säuren gehen beim Erhitzen über in

B. Kolophonsäuren.

I. α-Kolophonsäuren, linksdrehend
II. β-Kolophonsäuren, rechtsdrehend

} an der Luft leicht oxydierbar und beim Erhitzen in Säuren derselben Gruppe übergehend.

III. Inaktive Kolophonsäuren.

Die Säuren der A- und B-Gruppe sind leicht an ihrem verschiedenen Verhalten gegen Ammoniak zu erkennen.

---

[1]) Ber. 40, 122.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung reiner Lävopimarsäure.

Um aus dem Winterharz reine Lävopimarsäure zu erhalten, wurde es fraktionierter Krystallisation unterzogen, wobei infolge der relativen Schwerlöslichkeit der Lävopimarsäure und ihrer Neigung zu krystallisieren, eine reine Säure ziemlich rasch erhalten wurde. Als Lösungsmittel wurde im allgemeinen Methylalkohol verwendet, aber auch Äthylalkohol und Petroleumäther sind bisweilen zur Anwendung gekommen. Der Methylalkohol wurde vorgezogen, weil die Säure darin leichter löslich ist, was von Vorteil war, da für den Fall, daß die Säure gegen Erwärmen empfindlich wäre, das Lösen stets bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde. Die Lösungen ließ ich im allgemeinen im Exsiccator in Kohlensäureatmosphäre abdunsten. Entweder wurde dann der Exsiccator die ganze Zeit über, wo die Verdunstung vor sich ging, von einem trockenen Kohlensäurestrom passiert, oder es wurde nur die Luft ausgetrieben, wonach der Exsiccator vollständig verschlossen wurde. Im letzteren Falle war für die Aufnahme des verdunsteten Lösungsmittels ein Gefäß mit konz. Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Der Fortschritt der Reinigung wurde an dem Drehungsvermögen der auskrystallisierten Substanz beurteilt, das mit Hilfe eines Lippich-Landoltschen Polarimeters mit dreiteiligem Gesichtsfelde und einer 2 dm langen, mit Mantel zur Wasserzirkulation versehenen Polarisationsröhre bestimmt wurde. Anfangs wurde auch der Schmelzpunkt nach jeder Umkrystallisation bestimmt, bald aber kam ich dahinter, daß man sich auf diesen nicht verlassen konnte, wenn es zu entscheiden galt, wie rein die Substanz war. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Substanz schmolz, konnte sich nämlich fast konstant halten, während das Drehungsvermögen eine beträchtliche Steigerung zeigte, und ein fester Schmelzpunkt wurde nie erreicht, obwohl das Drehungsvermögen konstant geworden war und die Säure als rein betrachtet werden mußte. Dieses ungewöhnlichere Verhalten erklärt sich daraus, daß die Lävopimarsäure beim Erhitzen partiell in Kolophonsäuren übergeht. Um während des Schmelzpunktversuchs die Erhitzungszeit abzukürzen, war

das Bad, wenn das Kapillarrohr mit der Substanz darin eingetaucht wurde, schon auf eine Temperatur etwas niedriger als die, bei welcher die Substanz der Annahme nach schmolz, erwärmt.

Bei der Untersuchung des nach dem Reinheitsgrade sortierten Winterharzes wurde der Anfang gemacht mit

1. Krystallen, die auf der Innenseite der Borke saßen.

Das selten schöne Präparat, das beim Öffnen vollkommen unverändert war, wurde in natürlicher Größe photographiert (Taf. 1 der vorhergehenden Abhandlung). Daß keine Oxydation desselben stattgefunden hatte, wurde mittels Petroleumäthers festgestellt. — Die Krystalle wurden von Bäckström besichtigt, der sie für identisch mit den seinerzeit von Brögger untersuchten Krystallen der Lävopimarsäure erklärte, wenn auch diese letzteren etwas flächenreicher gewesen sind.

Das Drehungsvermögen wurde in einer alkoholischen Lösung bestimmt, die 0,2503 g Substanz pro 25,03 ccm enthielt; $\alpha_D^{20} = -4{,}76°$.

$$[\alpha]_D^{20} = -238{,}0°.$$

Die Krystalle begannen zu sintern bei 142° und schmolzen bei 144° bis 147°. Die Schmelzprobe war vollständig farblos.

Nachdem die Naturkrystalle einige Male umkrystallisiert worden, wobei das Drehungsvermögen auf: $[\alpha]_D^{20} = -278{,}8°$ stieg, wurde der Rückstand derselben mit der nächstfolgenden Substanz vereinigt.

2. Krystallinische Masse, etwas gelb und klebrig von „verharztem" Terpentinöl.

Zur Entfernung des Öls wurde zuerst die Krystallmasse mit Methylalkohol gewaschen. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisiert, bis eine Substanz mit konstantem Drehungsvermögen erhalten wurde (Tab. 1).

Tabelle 1.

Umkrystallisationen	Bei den Umkrystallisationen erhaltene Menge Substanz in g	$[\alpha]_D^{20}$
1	24	— 275°
2	17	— 278,2°
3	12,5	— 280,0°
4	9,5	— 280,5°

Die Krystallisation wurde nun mit nur 4 g der bei der 4. Umkrystallisation erhaltenen Substanz fortgesetzt (Tab. 1, Forts.).

Tabelle 1 (Forts.).

Umkrystallisationen	Bei den Umkrystallisationen erhaltene Menge Substanz in g	g Subst. pro 25,03 ccm Lösung	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Schmelztemperatur
—	4	0,3741	— 8,385	— 280,5°	134°—152°
5	0,7	0,3319	— 7,435	— 280,3°	135°—152°
6	0,11	0,1031	— 2,310	— 280,4°	138°—151°

Zur 6. Umkrystallisation wurden nur 0,3 g Substanz verwendet. Das Lösungsmittel war bei dieser Umkrystallisation Petroleumäther. Die Lävopimarsäure krystallisierte in langen, ausgezogenen Prismen aus.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, stieg das Drehungsvermögen auf — 280,5°, wonach es, wenn man von einigen kleineren, durch Versuchsfehler bedingten Abweichungen absieht, sich konstant hielt. Die Substanz muß nun auch als aus reiner Lävopimarsäure bestehend angesehen werden, die demnach das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{20} = -280{,}5°$$

besitzt.

Daß die reine Säure keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, wie auch der Grund hierfür, ist bereits erwähnt worden. Ihre Schmelztemperatur lag zwischen 134°—152°.[1])

Ein weiterer Beweis dafür, daß eine einheitliche Säure vorlag, wäre es, wenn, nachdem der Drehungsversuch bei der umkrystallisierten Substanz konstant geworden, gezeigt werden könnte, daß auch die aus der Mutterlauge ausgefällte Substanz dasselbe Drehungsvermögen hätte. Die Bedingung hierfür wäre offenbar die, daß die reine Säure in Lösung keine Veränderung erfährt — was jedoch keineswegs der Fall ist. Beim Abdunsten, besonders bevor die eigentliche Krystallisation mit der Bildung von Bodenkrystallen begonnen hat, setzt sich stets an den Seiten des Krystallisationsgefäßes eine größere oder geringere Menge weißer, kleinkrystallinischer

[1]) Die entsprechenden, von Vesterberg gefundenen Werte waren: $[\alpha]_D = -272°$; Schmelztemp. 140°—150°.

Substanz, bisweilen am oberen Rande gelb und klebrig, ab. Auf Zersetzung deutet auch ein starker teerartiger Geruch, der von dieser Substanz auszugehen scheint und besonders hervortritt, wenn die Abdunstung in geschlossenem Exsiccator geschehen ist. Klar ist daher, daß die Mutterlauge nicht ausschließlich einen einheitlichen Körper enthalten kann, auch wenn ein solcher beim Lösen ursprünglich vorlag. Dies bestätigt auch folgender Versuch.

Nach der 4. und der 5. Krystallisation, wo eine reine Säure vorlag, wurde die Substanz in der Mutterlauge mit Wasser gefällt, wonach die ausgefällte Substanz über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet und polarimetrisch bestimmt wurde. Bei der 5. Umkrystallisation wurde auch die kleinkrystallinische Substanz von den Seiten des Krystallisationsgefäßes gewogen und untersucht. Diese Substanz war völlig löslich in Petroleumäther.

Aus der Mutterlauge nach der 4. Umkrystallisation wurde demnach erhalten 1,7 g Substanz mit dem Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20} = -276{,}2°$.

Die 5. Umkrystallisation ergab:

0,7 g Subst., 1. Produkt	$[\alpha]_D^{20} = -280{,}5°$
1,5 g Subst., 2. Produkt	
1,0 g Subst., von den Seiten des Krist.-Gefäßes her	„ $= -277°$
0,8 g Subst., ausgefällt aus der Mutterlauge	„ $= -275{,}5°$
4,0 g	

Bei der 3. Umkrystallisation, die in der freien Luft vor sich gegangen sein dürfte, war die kleinkrystallinische Substanz, die sich auf den Seiten des Krystallisationsgefäßes am oberen Rande abgesetzt hatte, gelb und klebrig. Nachdem eine Probe von dem unteren, nicht gelben Teil behufs Polarisation genommen worden war, wurde der ganze Rückstand, ca. 2,5 g, in Chloroform gelöst und die Lösung zum Abdunsten an die Luft gestellt. Die polarimetrische Bestimmung ergab als Resultat: $[\alpha]_D^{20} = -273{,}9°$. Beim Titrieren der Polarisationsflüssigkeit, die 0,1718 g Substanz enthielt, wurden 5,73 ccm $n/_{10}$ NaOH verbraucht, woraus sich das Molekulargewicht zu 299,8 berechnet. Eine nennenswerte Veränderung bezüglich des Molekulargewichts hat demnach nicht stattgefunden.

Nur ausnahmsweise, wenn sie sich aus einer Lösung reiner Lävopimarsäure abgesetzt hat, liefert eine derartige Substanz beim Umkrystallisieren deutliche Krystalle. Worin diese Veränderung, die sich auch in einer Empfänglichkeit für Oxydation äußert, besteht, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Die oben-

erwähnte Chloroformlösung ergab indessen keine Krystalle, obwohl sie so lange stehen gelassen wurde, daß schließlich das ganze Lösungsmittel verdunstet war. Der amorphe Rückstand wurde mit Petroleumäther behandelt, wobei oxydierte Harzsäure in großen weißen Flocken ausgeschieden wurde. Nach Filtrieren und Trocknen wurde diese polarimetrisch untersucht.

0,0644 g Subst., gelöst in Alkohol auf 25,03 ccm, ergaben:

$$\alpha_D^{20} = -0{,}08^\circ; \quad [\alpha]_D^{20} = -15{,}5^\circ.$$

Soweit bekannt, ist zuvor optische Aktivität bei diesem Oxydationsprodukt von Harzsäuren nicht nachgewiesen worden.

3. Krystallinische Masse mit eingesprengten größeren Krystallprismen.

Diese Sorte bildete die Hauptmenge des Winterharzes und wog 47 g. Eine Probe derselben löste sich vollständig in Petroleumäther. Die Substanz wurde aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, wobei das Drehungsvermögen, nachdem es ursprünglich $[\alpha]_D^{20} = -237{,}0^\circ$ gewesen war, auf $-279{,}55^\circ$ stieg, welcher Wert um nicht ganz einen Grad den der reinen Säure untersteigt. Die Substanz wird mit jeder Umkrystallisation schwerer löslich. In den Mutterlaugen blieb jedoch über die Hälfte des Rohmaterials zurück, so daß das Endprodukt nur ca. 21 g wog.

Analyse und Bestimmung des Molekulargewichts der Lävopimarsäure.

0,2354 g im Vakuum getrocknete Säure, $[\alpha]_D^{20} = -280{,}5^\circ$, ergab beim Verbrennen mit CuO in Sauerstoff 0,6847 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gef.:
C	79,47	79,33 %
H	9,93	10,13 „
O	10,60	10,54 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Titrierung einer alkoholischen Lösung der Säure mit $n/_{10}$ Alkalilösung bestimmt. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

1. Zu 0,1335 g Säure, $[\alpha]_D^{20} = -237{,}0$ [1]), wurden verbraucht 4,41 ccm $n/_{10}$ NaOH; Molekulargewicht also 302,7.

2. Zu 0,2093 g Säure, $[\alpha]_D^{20} = -280{,}5^\circ$, wurden verbraucht 6,89 ccm $n/_{10}$ NaOH; Molekulargewicht also 303,7.

---

[1]) Die Substanz bestand aus dem oben unter 3. erwähnten Winterharz.

Die Resultate bestätigen, daß die Formel der Lävopimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ist, wie bereits Vesterberg gefunden hat.

Beim Abdunsten der Titrierflüssigkeiten setzte sich das Natriumsalz in kleinen weißen Schuppen und das Kaliumsalz als eine seifenähnliche, aus feinen, biegsamen Krystallnadeln bestehende Masse ab. Außer diesen Salzen ist nur das Ammonsalz dargestellt worden, dessen Eigenschaften kennen zu lernen von besonderem Interesse war. Aus einer Lösung der Säure in Alkohol und verdünntem Ammoniak krystallisierte das Salz in langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln aus. Wurde eine ebensolche Lösung mit Wasser verdünnt, so bildete sich keine Gallerte. Da Gallertbildung, wie erwähnt, ein charakteristischer Zug für die Kolophonsäuren ist, so muß sich also, wenn die Lävopimarsäure beim Erhitzen in diese Säuren übergeht, auch ihr Verhalten gegen Ammoniak in Übereinstimmung mit dem der Kolophonsäuren ändern. Dies ist auch der Fall, wie wir im folgenden sehen werden.

Gegen eine geringe partielle Umwandlung ist die Gelatinierungsprobe jedoch nicht hinreichend empfindlich. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Lävopimarsäure muß infolge der unbestimmten Temperatur eine partielle Umwandlung in Kolophonsäuren stattgefunden haben. Diese Umwandlung kann jedoch nicht durch eine Gelatinierung der Schmelze nachgewiesen werden.

Krystallographische Untersuchung der Lävopimarsäure.

Die Lävopimarsäure ist krystallographisch von cand. phil. Y. Dalström untersucht worden, der sie völlig übereinstimmend mit der von Brögger gemessenen Säure fand. Die Krystalle waren, trotzdem sie aus reiner Lävopimarsäure bestanden, nicht besonders scharf ausgebildet.

Achsenverhältnis nach

Brögger:	Dalström:
0,81042:1:0,61407	0,80975:1:0,6102

Zum Vergleich mit einem im folgenden abgebildeten Krystall einer inaktiven Lävopimarsäure erlaube ich mir hier nach Brögger die Zeichnung eines Lävopimarsäurekrystalls (Fig. 1 s. S. 550) wiederzugeben.

II. Erhitzungsversuche mit Lävopimarsäure.

1. Ungefähr 1,1 g Sustanz, $[\alpha]_D^{20} = -275{,}8°$, wurden in hohem Vakuum (0,3 mm Hg-Druck) viermal destilliert. Für

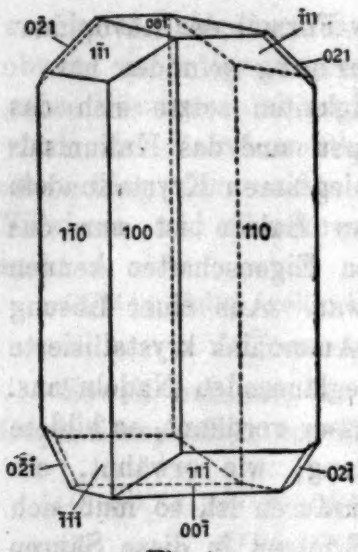


Fig. 1.

die Destillation wurde ein winkelgebogenes Glasrohr angewandt, dessen einer Schenkel abwechselnd geschlossen oder offen war, je nachdem er als Retorte oder Vorlage diente. Die Erhitzung geschah im Luftbad, dessen Temperatur mit einem Thermometer gemessen wurde, das an demjenigen Rohrschenkel festgebunden war, welches gerade als Retorte diente. Die Substanz begann zu destillieren, wenn das Thermometer 250° zeigte. Wenn die Temperatur auf 320° gestiegen war, war alle Substanz überdestilliert. Das Drehungsvermögen bei der schwach gelbgefärbten Substanz war: $[\alpha]_D^{20} = -19{,}75°$.

Die Empfindlichkeit der Lävopimarsäure gegen Erhitzung war hiermit bewiesen, und als es bei Prüfung sich zeigte, daß das Destillat, in Alkohol und Ammoniak bei Verdünnung mit Wasser gelöst, gleich den Kolophonsäuren gelatinierte[1]), war auch die Art dieser Empfindlichkeit ziemlich klar. Die Annahme, daß die Lävopimarsäure gleich den Sapinsäuren bei Erhitzung in Kolophonsäuren übergeht, bestätigte sich vollkommen, als aus der Lösung des Destillats in Methylalkohol beim Abdunsten Krystalle erhalten wurden, die mit denen der α-Kolophonsäure identisch waren. Die Krystalle bestanden aus kleinen, dünnen, fast quadratischen Lamellen, deren Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung war: $[\alpha]_D^{20} = -37{,}1°$. Sie schmolzen bei 145°—157° und ergaben wie das Destillat bei Behandlung mit Ammoniak eine Gallerte.

2. Eine methylalkoholische Lösung von 0,3741 g Lävopimarsäure, $[\alpha]_D^{20} = -280{,}5°$, auf 25,03 ccm wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre, aus der die Luft mittels Kohlensäure ausgetrieben worden war, im Wasserbadschießofen zweimal erhitzt; das erste Mal $4^1/_2$ Stunden, das zweite Mal

---

[1]) Die Gelatinierungsprobe wird der Kürze halber im folgenden nur als eine Behandlung mit Ammoniak erwähnt.

24 Stunden lang. Das Drehungsvermögen der Säure sank hierbei auf bzw. $[\alpha]_D^{20} = -275{,}0°$ und $-235°$.[1])

Die Lävopimarsäure ist demnach bei weitem nicht so empfindlich gegen Erhitzung wie die Sapinsäuren. Als, wie früher gezeigt worden ist, eine diese Säuren enthaltende Lösung von Winterharz in gleichartiger Weise erhitzt wurde, sank das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -145{,}0°$ auf $-47{,}8°$.[2])

3. 4 g Lävopimarsäure, $[\alpha]_D^{20} = -280{,}5°$, wurden im Vakuum erhitzt. Der Kolben mit der Säure wurde in ein Metallbad aus einer leicht schmelzbaren Legierung gesenkt, als die Temperatur desselben 120° betrug. Die Temperatur wurde auf 200° erhöht und während der ersten Stunde auf dieser Höhe gehalten; danach wurde sie noch weiter auf 220° während der zweiten und auf 220°—226° während der dritten und vierten Stunde erhöht. Gleich zu Anfang der Erhitzung setzte sich krystallinische Substanz im Kolbenhals ab, je mehr aber die Erhitzung fortschritt, nahm die Sublimation ab, und die Dämpfe kondensierten sich bereits in dem oberen Teil des länglichen Kolbens zu Flüssigkeit, die in den Kolbeu zurückfloß. Nach dieser ersten Erhitzung war das Drehungsvermögen der Substanz: $[\alpha]_D^{20} = -57{,}16°$. Die Schmelztemperatur derselben war: 88°—110°. Nach weiterem Erhitzen auf 228° bis 235° während 4 Stunden war $[\alpha]_D^{20} = -55{,}1°$ und die Schmelztemperatur 82°—105°.

Von der nun zweimal erhitzten Substanz wurden jetzt ca. 1,5 g zu weiterem Versuche genommen. Die Temperatur war diesmal 254°—264°, wurde aber während der letzten halben Stunde auf 295° gesteigert. Die ganze Erhitzung dauerte vier Stunden. Die Substanz spritzte etwas während des Erhitzens und nahm eine schwach gelbe Farbe an. Als der Versuch abgebrochen wurde, hatte ungefähr die Hälfte der Substanz sich als weiße Krystallhaufen in der Röhre, die die Verlängerung des Kolbens bildete, verdichtet und sie verstopft. Die im Kolben zurückgebliebene Substanz dagegen

---

[1]) Das Austreiben der Luft und die Überführung der Flüssigkeit aus einem Gefäß in ein anderes können möglicherweise eine geringe Änderung der Konzentration mit sich gebracht haben.

[2]) A. a. O.

war amorph und glasähnlich. Bei dieser letzteren Substanz war $[\alpha]_D^{20} = -24{,}92°$ und die Schmelztemperatur 100°—108°. Bezüglich des Drehungsvermögens war die Veränderung bei der krystallinischen Substanz bedeutend geringer, nämlich $[\alpha]_D^{20} = -50{,}7°$. Die Schmelztemperatur dagegen war auf 154° bis 158° gestiegen. Der Anlaß hiervon war, daß bei der Destillation die Substanz von einigen Zersetzungsprodukten befreit worden war, die in viel höherem Grade die Schmelztemperatur herabsetzen als das Drehungsvermögen.

Der krystallinische Teil in Verbindung mit dem Rest der ursprünglichen Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -55{,}1°$, wurde in gleichen Teilen Methyl- und Äthylalkohol gelöst und zum Abdunsten in einen Exsiccator mit beständigem Strom von Kohlensäure gestellt. Als, trotzdem die Lösung bis zu hoher Konzentration eingedunstet war, keine Kristallisation eingetreten war, wurde der Becher mit der Lösung für einen Augenblick aus dem Exsiccator genommen und vorsichtig umgeschwenkt. Ein paar Stunden danach waren Kolophonsäuren in großen charakteristischen Dreiecken — erstes Produkt — auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge derselben wurden noch einige weitere Kolophonsäurekrystalle, kleiner als die ersten, erhalten. Die Mutterlauge dieses zweiten Produkts war fast bis zur Trockenheit eingedunstet, als der Rückstand in eine Krystallmasse von sphärolithischer Struktur überging, die den ganzen Boden des kleinen Krystallisationsgefäßes bedeckte, drittes Produkt.

Nachdem das Drehungsvermögen und die Schmelztemperatur des ersten Produkts bestimmt worden waren, wurde es fraktionierter Krystallisation unterzogen, solange das Material reichte (Tab. 2).

Tabelle 2.

Umkrystallisation	Bei der Umkrystallisation erhaltene Menge Substanz in g	g Subst. pro 25,02 ccm Lösung	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Schmelztemperatur
1	1,1	0,1994	−1,24°	−77,83°	160°—166°
2	0,5	0,1587	−1,10°	−86,75°	168°—170°
3	—	0,2454	−1,85°	−94,85°	167°—170°
4	—	0,1506	−1,14°	−94,75°	166°—173°

Die dritte Umkrystallisation dauerte bis zur Trockenheit fort; große Krystalle auf der Seitenwand des Becherglases und auf dem Boden ein wohlausgebildeter Krystall von dreieckiger Form.

Bei der vierten Umkrystallisation wurde ein einziger großer Krystall erhalten, an welchem die Untersuchung vorgenommen wurde.

Eine Probe von dem dritten Produkt, mit Ammoniak behandelt, gab Gallerte; die Schmelztemperatur für dieses Produkt betrug 153° bis 157°, die Schmelzprobe war gelb.

Bei Titrierung von 0,1175 g von dem dritten Produkt wurden 3,89 ccm $n/_{10}$-KOH verbraucht; Molekulargewicht 302,1.

Aus dem Versuch geht hervor, daß sich beim Erhitzen der Lävopimarsäure nicht eine, sondern mehrere Kolophonsäuren mit verschiedener Löslichkeit, Schmelztemperatur und Drehungsvermögen bilden, sowie daß, da bei erneutem Erhitzen einer Schmelze oder Krystallsammlung diese Konstanten sich ändern, auch die Anzahl Säuren oder die Proportion zwischen ihnen eine Funktion der Erhitzung sein muß. Hieraus folgt auch, daß die verschiedenen Kolophonsäuren wahrscheinlich keine bestimmte Schmelztemperatur haben. Bei der fraktionierten Krystallisation nahmen zunächst mit jeder Krystallisation das Drehungsvermögen und die Schmelztemperatur zu. Ob die Werte des Drehungsvermögens und der Schmelztemperatur, die nach drei Umkrystallisationen erhalten wurden, als Endwerte zu betrachten sind, läßt sich wegen der geringen Menge Substanz, die danach übrig war, nicht entscheiden. Wahrscheinlich ist indessen, daß sie es nicht sind, und daß man auf diesem Wege zu keiner einheitlichen Kolophonsäure gelangt.

4. Ein zweites Produkt wohlkrystallisierte Kolophonsäuren, $[\alpha]_D^{20} = -82{,}55°$, wurde im Vakuum im Metallbad von ca. 250° erhitzt, bis alle Substanz sich in dem oberen Teil des Erhitzungskolbens verdichtet hatte. In dem Kolben blieb nur ein braungelber Anflug zurück. Drehungsvermögen der erhitzten Substanz: $[\alpha]_D^{20} = -26{,}63°$. Diese Substanz wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung im Exsiccator mit beständigem Kohlensäurestrom abgedunstet. In dem gelben, klaren Rückstand traten allmählich sphärolithische Krystallbildungen von gleichem Aussehen wie die auf, welche als drittes Produkt bei den vorhergehenden Versuchen erhalten wurden.

Bei fortgesetztem Erhitzen wird demnach diese leichtlösliche Modifikation von Kolophonsäuren erhalten.

5. 0,6 g Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -275{,}8^0$, wurden im Vakuum 5 Minuten lang erhitzt, die Temperatur des Metallbades betrug 220°—230°. Die Schmelze, vollständig farblos, bildete mit Ammoniak Gallerte, die jedoch nicht völlig fest war. Die Schmelze wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung zum Abdunsten direkt ins Freie gestellt. Anfangs krystallisierte nur unveränderte Lävopimarsäure in recht großen Krystallen aus, später aber eine Menge kleiner Krystalle, die bei näherem Zusehen zum größten Teile aus rhombischen Prismen und nur aus einigen wenigen Kolophonsäurekrystallen von dem dreieckigen Typus bestanden. Die rhombischen Prismen hatten indessen ein anderes Aussehen, als die Lävopimarsäure, und bei krystallographischer Untersuchung zeigte es sich, daß sie auch ein ganz anderes Achsenverhältnis hatten. Es war demnach wahrscheinlich, daß ein interessantes Übergangsprodukt vorlag.

Von den genau ausgelesenen Prismen wurden zur Bestimmung des Drehungsvermögens 0,0854 g in Methylalkohol auf 25,03 ccm gelöst. Bei Polarisierung dieser Lösung konnte eine Drehung nicht beobachtet werden. Eine Gelatinierungsprobe an einigen der Krystalle ergab positives Resultat. Die Prismen bestanden somit aus einer inaktiven Kolophonsäure.

Der vollständigen Abwesenheit optischer Aktivität bei der Säure nach zu urteilen, scheint sie rein gewesen zu sein, denn bei einer noch so geringen Verunreinigung durch die stark aktive Lävopimarsäure wäre das nicht möglich gewesen. Dies natürlich unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig eine mehr inaktive Säure sich nicht gebildet hatte. Daß die beiden im rhombischen System krystallisierenden Säuren aus derselben Lösung je für sich krystallisieren können, setzt wieder voraus, daß sie nicht isomorph sind, was auch ihr Achsenverhältnis wahrscheinlich macht. Die inaktive Säure ist anscheinend kein allen aktiven Kolophonsäuren gemeinsames Übergangsprodukt, sondern eher ein Produkt einer stärkeren Erhitzung als gewisse dieser Säuren.[1]) Andererseits ist es wahrscheinlich,

[1]) Vgl. Erhitzungsversuch 7, S. 556.

daß die inaktive Kolophonsäure beim Erhitzen in aktive Formen übergeht. Aus Mangel an Material bin ich jedoch noch nicht in der Lage gewesen, das interessante Experiment anzustellen, das dies beweisen würde. Die Bedingung dafür, daß sich inaktive Kolophonsäure bilden soll, ist offenbar die, daß das Erhitzen eine gewisse Zeitlang und bei einer gewissen Temperatur geschieht. Diese letztere scheint indessen sehr nahe mit den Temperaturoptima für andere Kolophonsäuren zusammenzufallen, die sich daher gleichzeitig bilden, und es ist, wie aus den folgenden Erhitzungsversuchen hervorgeht, sehr schwierig, im voraus das Resultat zu berechnen.

Die inaktive Kolophonsäure zeigte in Lösung dieselbe Empfindlichkeit wie die übrigen Kolophonsäuren. Die aus der inaktiven Säure hergestellte Polarisationsflüssigkeit wurde zum Abdunsten in den Exsiccator mit Kohlensäurestrom gestellt. Als nur ganz wenig von der Lösung übrig war, wurden zwei kleine typische Kolophonsäurekrystalle (Dreieckform) hinzugesetzt, wonach die Abdunstung in der freien Luft geschah. Die Lösung war jedoch noch so verdünnt, daß die beiden Krystalle sich lösten. Die Krystallisation fand erst bei so hoher Konzentration statt, daß die Flüssigkeit gleichzeitig eintrocknete. Die erhaltenen Krystalle waren jedoch zu undeutlich, um gemessen werden zu können, ihr optisches Verhalten gab aber deutlich an, daß sie dem rhombischen System angehörten.

Krystallographisch ist die inaktive Kolophonsäure von Dalström untersucht worden, der darüber folgendes mitgeteilt hat.

Die rhombischen Prismen mit einem Prismawinkel von 50° 48′ waren stark längs der b-Achse ausgezogen. Die Krystalle waren ziemlich wohlausgebildet, besonders die Prismaflächen (Fig. 2).

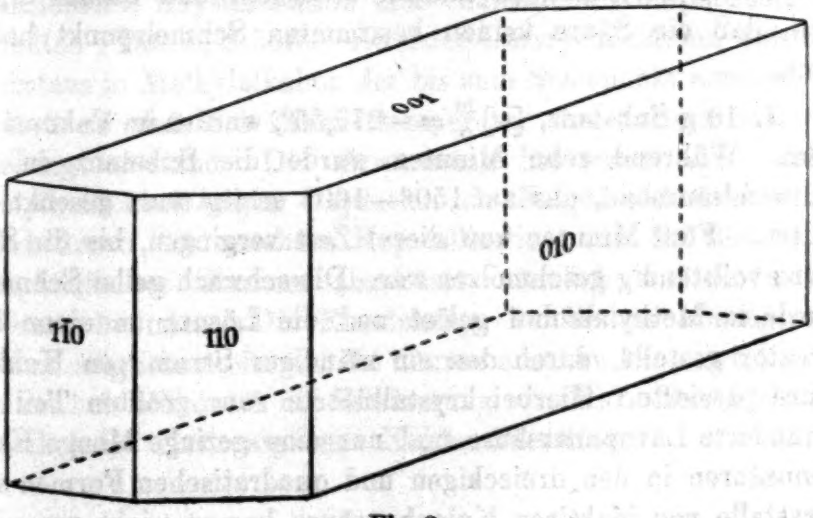


Fig. 2.

Achsenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}47698 : 1 : \infty c.$

Gemessen:

$(110 : 010) = 64°\,55'$,
$(010 : \bar{1}10) = 64°\,18'$,
$(\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0) = 50°\,49'$,
$(\bar{1}\bar{1}0 : 0\bar{1}0) = 64°\,30'—65°\,2'$,
$(0\bar{1}0 : 1\bar{1}0) = 64°\,7'$,
$(1\bar{1}0 : 110) = 50°\,47'$.

6. Dieser Versuch, der parallel mit dem nächstvorhergehenden ausgeführt wurde, bezweckte die Feststellung, wie die Lävopimarsäure sich beim Erhitzen auf ungefähr Schmelztemperatur verhielt.

0,6 g Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -275{,}8°$, wurden im Vakuum im Metallbad erhitzt. Die Substanz wurde in das Bad gebracht, als die Temperatur desselben 150°—160° betrug. Bei 156° begann die Substanz zu schmelzen, bei 160° war alles geschmolzen, und die Röhre mit der Schmelze wurde aus dem Bade genommen. Die Substanz war nun sieben Minuten lang erhitzt gewesen. Die Schmelze wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung zum Abdunsten in einen Exsiccator mit Kohlensäure gestellt. Nach einiger Zeit erhielt man große, wohlausgebildete Krystalle von Lävopimarsäure, und aus der Mutterlauge derselben krystallisierten Kolophonsäuren sowohl in der quadratischen als in der dreieckigen Form aus. Daß die Umwandlung der Lävopimarsäure bereits bei ihrer Schmelztemperatur geschieht, ist hiermit bewiesen, und daraus ergibt sich, daß die Säure keinen bestimmten Schmelzpunkt haben kann.

7. 16 g Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -279{,}55°$, wurden im Vakuum erhitzt. Während zehn Minuten wurde die Substanz in ein Schwefelsäurebad, das auf 150°—160° erhitzt war, gesenkt gehalten. Fünf Minuten von dieser Zeit vergingen, bis die Substanz vollständig geschmolzen war. Die schwach gelbe Schmelze wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung in einen Exsiccator gestellt, durch den ein ständiger Strom von Kohlensäure passierte. Hierbei krystallisierte zum größten Teil unveränderte Lävopimarsäure und nur eine geringe Menge Kolophonsäuren in den dreieckigen und quadratischen Formen aus. Krystalle von inaktiver Kolophonsäure kamen nicht vor. Bei

der Entnahme von Proben der Krystalle wurde indessen die Krystallisation gestört, so daß eine kleinkrystallinische Fällung entstand, wodurch die Trennung der verschiedenen Säuren verhindert wurde. Die Abdunstung wurde deshalb bis zur Trockenheit fortgesetzt, worauf die ganze Krystallmasse behufs Entfernung bei der Abdunstung möglicherweise gebildeter Oxydationsprodukte mit Petroleumäther behandelt wurde. Alles löste sich indessen. Aus der Petroleumätherlösung, die im Freien abdunsten gelassen wurde, krystallisierten bei nahezu Trockenheit die Säuren in dünnen, auf die Kante gestellten, in Halbkugeln geordneten Krystallblättern aus, weshalb auch diesmal die Trennung der Säuren nach der Krystallform unmöglich war.

Zusammen mit etwas kleinkrystallinischer Substanz von den Seiten des Krystallisationsgefäßes her wurden diese Krystalle aufs neue im Vakuum im Schwefelsäurebad erhitzt. Das Bad wurde diesmal erst erhitzt, nachdem die Substanz in dasselbe hinabgesenkt worden war. Die Temperatur stieg zuerst rasch bis 210° und dann langsamer während einer Zeit von 13 Minuten bis 249°, nach welcher Zeit die Substanz aus dem Bade genommen wurde. Aus der Lösung der Schmelze in Methylalkohol krystallisierten nun nur Kolophonsäuren in großen, aber undeutlichen Krystallen aus. Krystalle von inaktiver Kolophonsäure konnten auch jetzt nicht entdeckt werden. Die ca. 7 g wiegenden Krystalle wurden zu Versuchen angewandt, durch fraktionierte Krystallisation eine einheitliche Kolophonsäure zu erhalten (Tab. 3, S. 558). Zu jeder Umkrystallisation wurde die Substanz in Methylalkohol, der bis zum Siedepunkt erwärmt war, gelöst, so daß bei Zimmertemperatur eine nahezu gesättigte Lösung entstand. Die Erwärmung hat zwar eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Oxydation zur Folge, andererseits aber wird durch die raschere Krystallisation das für die Säuren empfindlichste Stadium abgekürzt, nämlich wo sie sich in Lösung befinden. Die Einwirkung, welche das Lösungsmittel selbst möglicherweise auf die Säuren ausüben kann, wird jedoch wahrscheinlich durch die Erwärmung verstärkt. Das Abdunsten geschah im Exsiccator mit Kohlensäurestrom.

Tabelle 3.

Umkrystallisationen	Bei den Umkrystallisationen erhaltene Menge Substanz	$[\alpha]_D^{20}$
1	7 g	
2	5 g	— 79,2°
3	—	— 85,5°
4	—	— 83,3°

Bei der vierten Umkrystallisation wurden große prismaförmige Krystalle und aus der Mutterlauge derselben dreieckige Krystalle erhalten. Daß die ersteren aus einer einzigen Kolophonsäure bestehen sollten, trotzdem das Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}3°$, konstant zu sein scheint, ist kaum anzunehmen. Wahrscheinlich läßt sich durch fortgesetzte, langsamer betriebene Fraktionierung eine Substanz mit noch höherem Drehungsvermögen erhalten.

Ungefähr 1 g von diesen Krystallen wurde im Vakuum im Metallbad von 210°—240° erhitzt; die Erhitzung dauerte fünf Minuten. Das Drehungsvermögen wurde jedoch durch diese Erhitzung nicht geändert. Das Drehungsvermögen der schwach gelben Schmelze war nämlich $[\alpha]_D^{20} = -83{,}71°$.

Diese Schmelze in Verbindung mit einer neuen Portion derselben Krystalle wurde auf ähnliche Weise noch einmal erhitzt. Während 15 von den 25 Min., welche die Erhitzung dauerte, betrug die Temperatur des Bades 217°—219° und während 10 Minuten 230°—245°. Die Temperatur sprang jedoch bei einer Gelegenheit hinauf bis 260°. Das Drehungsvermögen der gelb gefärbten Schmelze war: $[\alpha]_D^{20} = -77{,}0°$. Aus einer Lösung dieser Schmelze in Methylalkohol wurden keine deutlichen Krystalle erhalten.

8. Nachdem es bei den vorhergehenden Erhitzungsversuchen nicht gelungen war, die inaktive Kolophonsäure zu erhalten, blieb zur Darstellung der Säure keine andere Möglichkeit übrig, als den Versuch zu wiederholen, durch den sie das erste Mal erhalten worden war.

1 g Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -279{,}55°$, wurde somit in gleicher Weise wie bei Versuch 5 erhitzt (das Vakuum kann jedoch möglicherweise etwas niedriger bei diesem Versuch gewesen

sein). Die Schmelze wurde in Methylalkohol gelöst. Die Abdunstung geschah im Exsiccater mit Kohlensäurestrom. Als, trotzdem die Lösung bis zu dickflüssiger Konsistenz eingedunstet war, keine Krystallisation eintrat, wurde ein wohlausgebildeter Kolophonsäurekrystall (Dreieckform) hinzugesetzt und die Flüssigkeit zum Abdunsten an die Luft gestellt. Fast unmittelbar trat Krystallisation ein, die Krystalle waren jedoch klein und undeutlich, weshalb sie in 90prozent. Äthylalkohol gelöst und wie vorher zum Abdunsten an die Luft gestellt wurden. Als die Flüssigkeit stark eingedunstet war, schieden sich Krystalle von verschiedenen Formen aus, die allermeisten in den für Kolophonsäure verschiedener Löslichkeit typischen Formen, aber auch einige rhombische Krystalle von vollkommen mit den vorher gefundenen übereinstimmender Form hatten sich gebildet.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung von Kolophonsäuren.

0,3024 g im Vakuum getrockneter Säuren, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}3°$, gaben bei Verbrennung mit CuO in Sauerstoff 0,8813 g CO_2 und 0,2727 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gef.:
C	79,47	79,48 %
H	9,93	10,01 „
O	10,60	10,51 „ .

Das Molekulergewicht wurde durch Titrieren einer alkoholischen Lösung der Säuren mit n/10-Alkalilösung bestimmt. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

Zu 0,2533 g Säuren, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}3°$, wurden verbraucht 8,33 ccm n/10-NaOH, entsprechend dem Molekulargewicht 304.

Krystallform.

Die aktiven Kolophonsäuren stimmen krystallographisch vollständig mit der früher von Bäckström untersuchten „α-Kolophonsäure" überein.[1])

Messungen sind von Dalström an mehreren aktiven Kolophonsäuren mit einem Drehungsvermögen, variierend zwischen $[\alpha]_D^{20} = -34{,}0°$ und $-94{,}0°$, ausgeführt worden, das Resultat ist aber stets dasselbe gewesen. Wenn demnach ein Zusammenhang zwischen dem verschiedenen Drehungsvermögen der Krystalle in Lösung und ihren Winkelwerten nicht hat beobachtet werden können, so scheint doch zwischen ihrer äußeren Gestalt und dem Drehungsvermögen ein gewisser Zusammenhang stattzufinden. — Es ist bereits in dem Bericht über die Erhitzungsversuche erwähnt worden, wie diese Krystallformen beschaffen sein können.

[1]) A. a. O.

In Fig. 3 finden sie sich auch schematisch wiedergegeben. — Zwischen den in diesen drei Formen krystallisierenden Säuren besteht ein entschiedener Unterschied hinsichtlich ihrer Löslichkeit. In der Nummerfolge 1—3 entsprechen diese Formen der abnehmenden Löslichkeit der Säuren. In der ebengenannten Reihenfolge, obwohl natürlich nicht scharf voneinander geschieden, sind aus derselben Lösung bisweilen alle drei Formen ausgeschieden worden, oft aber nur die zwei leichtestlöslichen. Als eine vierte Form, in der noch leichterlösliche Säuren enthalten sind, dürfte die sphärolithische Krystallbildung zu rechnen sein, die bei sehr lange dauerndem Erhitzen erhalten wird.

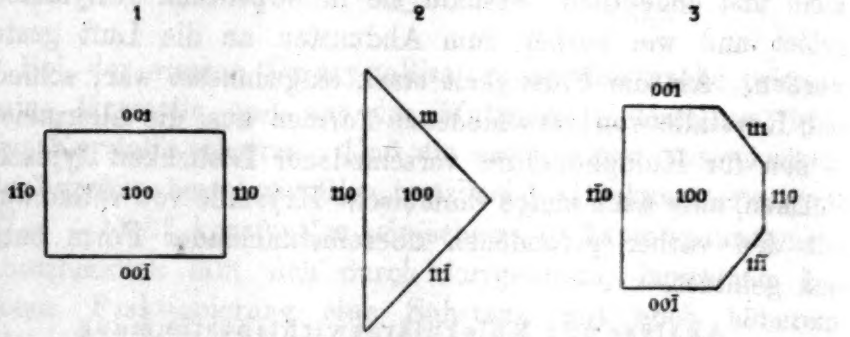


Fig. 3.

Da, wie aus den Fraktionierungsversuchen hervorgeht, Löslichkeit und Drehungsvermögen in einem gewissen Verhältnis zueinander stehen, so daß, je schwerer löslich die Säuren sind, sie um so stärker drehend sind, so folgt aus dem oben Gesagten bezüglich des Zusammenhanges zwischen Löslichkeit und Krystallform, daß zwischen der letzteren und dem Drehungsvermögen auch eine gewisse Zusammengehörigkeit besteht. Es hat sich auch gezeigt, daß die Säuren, die das größte Drehungsvermögen gehabt haben, im allgemeinen in der schwer löslichen Prismaform krystallisiert sind.

Zusammenfassung.

1. Die Lävopimarsäure, die zuvor nur im Galipot, und zwar nur bei einer Gelegenheit angetroffen worden ist, ist hiermit allgemein in dem Harz der Rottanne nachgewiesen worden. Gewöhnlich kommt sie dort zusammen mit schwächer linksdrehenden, leichter löslichen und in der Luft leicht oxydierbaren Säuren — wahrscheinlich Sapinsäuren — vor, ist aber auch fast rein in ziemlich wohlentwickelten Krystallen im Winterharz aus der oberen Hälfte des Stammes angetroffen worden. Ob diese Lokalisierung der reinen Säure in dem oberen, relativ jüngeren Teile des Baumes nur ein Zufall war, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Der gegebene Fall kann indessen einen Anhaltspunkt beim Suchen nach dieser bei der Fichte wahrscheinlich allgemein vorkommenden Säure gewähren.

2. Die Untersuchungen der zum erstenmal in reinem Zustande dargestellten Lävopimarsäure haben bestätigt, daß ihre Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ist, während für ihr Drehungsvermögen ein höherer Wert als der zuvor gefundene erhalten worden ist.

3. Es ist festgestellt worden, daß die Lävopimarsäure (in

Übereinstimmung mit den Sapinsäuren) deshalb keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, weil bei der Schmelztemperatur eine partielle Umwandlung in Kolophonsäuren stattfindet. Die während des Schmelzens umgewandelte Säuremenge, die das Temperaturintervall bestimmt, in welchem die Substanz schmilzt, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Erhitzung zunimmt.

4. Die Lävopimarsäure wird beim Erhitzen in linksdrehende Kolophonsäuren, die mit den aus den Sapinsäuren dargestellten α-Kolophonsäuren identisch sind, sowie in eine inaktive Kolophonsäure umgewandelt. Die Temperaturoptima für die Bildung der verschiedenen Kolophonsäuren scheinen einander sehr nahe zu liegen, da, trotzdem bei der Erhitzung sehr variierende Temperaturen und Zeiten angewandt worden sind, stets nur Mischungen der Säuren erhalten wurden. Da indessen die Kolophonsäuren selbst beim Erhitzen nicht beständig sind, sondern sich in Kolophonsäuren mit anderen Drehungs- und Löslichkeitsverhältnissen umwandeln, so sind, wenigstens beim stärkeren Erhitzen der Lävopimarsäure, gewisse Kolophonsäuren als durch eine derartige sekundäre Umlagerung entstanden anzusehen.

5. Die aktiven, im monoklinen System krystallisierenden Kolophonsäuren sind vollständig isomorph, weshalb es durch fraktionierte Krystallisation nicht gelungen ist, mit Sicherheit eine bestimmte Säure zu isolieren. Die inaktive Kolophonsäure, die gleich der Lävopimarsäure im rhombischen System krystallisiert, ohne daß jedoch die Säuren isomorph sind, scheint dagegen völlig einheitlich erhalten worden zu sein.

6. Als eine allen Kolophonsäuren gemeinsame Eigenschaft ist nachgewiesen worden, daß sie, zum Unterschied von den in der Natur vorkommenden Harzsäuren, mit Ammoniak behandelt, gelatinieren.

7. Erst durch die Feststellung, daß die Lävopimarsäure beim Erhitzen sich in Kolophonsäuren umwandelt, ist Klarheit über die Entstehung der umstrittenen Abietinsäure erlangt worden. Nachdem früher gezeigt worden ist, daß die von der Lävopimarsäure vollständig verschiedenen Sapinsäuren gleichfalls beim Erhitzen in Kolophonsäuren übergehen, erscheint nämlich nunmehr diese Gruppe von Säuren als ein den Natursäuren gemeinsames Umwandlungsprodukt.

Der Widerspruch der von verschiedenen Forschern herrührenden Angaben bezüglich des Vorkommens der Abietinsäure in einem von einer bestimmten Nadelholzart herstammenden Material beruht demnach vor allem darauf, daß dieses einmal aus dem Harz selbst, wie beim Galipot, ein anderes Mal aus dem Kolophonium desselben bestanden hat, sowie daß bei der Darstellung der Säure bald Erhitzung vorgekommen ist, bald nicht.

Aber auch wenn das Rohmaterial derselben Art von Nadelbäumen entnommen worden ist, können verschiedene Resultate sich dadurch ergeben, daß es von verschiedenen Bäumen oder auch nur von verschiedenen Stellen desselben Baumes genommen worden ist. Das Harz, das die Primärsäuren der Abietinsäure enthält, ist nämlich, wie oben gezeigt worden, keineswegs von konstanter Zusammensetzung, nicht einmal, wenn es von einem und demselben Baume genommen wird. Zweifellos ist diese Variation der Bestandteile beim Galipot der Anlaß gewesen, weshalb man zu so verschiedenen Resultaten bezüglich der Frage gekommen ist, welche Harzsäuren es wirklich enthält.

Während einzelne Forscher in der Mitte des vorigen Jahrhunderts offenbar nicht ohne Verständnis für die Bedeutung der Rolle gewesen sind, die die Erhitzung bezüglich der Stabilität der Harzsäuren spielt, ist dieser Umstand von späteren Forschern entweder völlig vergessen oder auch bestritten worden. Daß die ersteren, Laurent, Cailliot u. a., hierüber nicht zur Klarheit gelangen konnten, beruhte in erster Linie darauf, daß ihnen die gegen Erhitzen so empfindlichen Sapinsäuren, die wahrscheinlich die in der Natur gewöhnlichst vorkommenden Harzsäuren darstellen, unbekannt waren, und da erst durch Vesterbergs grundlegende Untersuchung der Säuren im Galipot wirkliche Natursäuren zum erstenmal dargestellt worden sind, so entbehrten sie der notwendigen Grundlage für die diesbezüglichen Versuche, nämlich einer einheitlichen Natursäure, von der sie ausgehen konnten.

Im folgenden sei in gedrängter Form über die seinerzeit herrschenden Ansichten bezüglich des Verhaltens der Harzsäuren, besonders der Pimarsäuren, beim Erhitzen berichtet.

Laurent[1]) gibt von der Pimarsäure an, daß sie bei Destillation im Vakuum in eine mit der Silvinsäure (Abietinsäure) identische Säure — Pyromarsäure — übergeht. Dies wurde von Siewert[2]) bestritten, während Duvernoy[3]) sich der Ansicht Laurents anschloß.

Cailliot[4]) gibt an, daß die Pimarsäure durch Kochen in alkoholischer Lösung mehr oder weniger vollständig in Dextropimarsäure, Pyromarsäure und eine dritte, nicht benannte, schwach linksdrehende Säure, die leichter löslich ist als die vorigen, umgewandelt wird. In diesem Zusammenhange interessieren uns hauptsächlich folgende über die Pyromarsäure gelieferten Angaben. Die Säure, die leichter löslich ist als die Dextropimarsäure, ist linksdrehend: $[\alpha] = -66^0$, schmilzt bei 145^0 und krystallisiert in dreieckigen Lamellen

[1]) Ann. Chem. 34, 272 (1840) und 68, 387 (1848).
[2]) Zeitschr. ges. Naturwiss. 14, 311 (1859).
[3]) Ann Chem. 148, 147 (1868). [4]) A. a. O.

oder bisweilen in rhombisch hemiëdrischen Formen. Cailliot benennt die Säure Pyromarsäure, da er sie als identisch mit Laurents gleichnamiger Säure ansah. Daß die Pimarsäure nach Cailliot durch Behandeln mit warmer Natronlauge eine ähnliche Veränderung erfährt, ist bereits oben (S. 540) erwähnt worden.

Vesterberg[1]), welcher zeigte, daß die Pimarsäure eine Mischung von Dextro- und Lävopimarsäure sowie einer dritten, jedoch nicht fixierten Säure, entsprechend Cailliots dritter Säure, darstellte, fand Cailliots Angaben über die Bedeutung der Erwärmung der Pimarsäurelösungen für die Spaltung nicht bestätigt. Bezüglich der dritten Säure, die die Hauptmenge im Galipot ausmacht, wird mitgeteilt, daß sie im Gegensatz zu den beiden Pimarsäuren ziemlich unbeständig ist und beim Aufbewahren sich rasch gelblich färbt und das Vermögen zu krystallisieren verliert, sowie daß sie keine krystallisierenden Salze zu geben scheint u. a. m. Diesen Mitteilungen nach will es scheinen, als wenn die „dritte Säure" aus Natursäuren derselben empfindlichen Art wie die Sapinsäuren bestände.[2]) In einer von Vesterbergs früheren Arbeiten[3]) wird indessen erwähnt, daß Cailliots dritte Säure mit Ammoniak eine Gallerte gibt. Dieser Angabe nach, die sich jedoch in seinen späteren Arbeiten nicht wiederfindet, würden in der „dritten Säure" auch leicht lösliche Kolophonsäuren enthalten sein.

Obwohl wir noch keine vollständige Kenntnis davon besitzen, welche Säuren in der alten Pimarsäure enthalten waren, und somit teilweise der Voraussetzung zu einer exakten Beurteilung des Verhaltens derselben beim Erhitzen entbehren, so können wir doch schon jetzt unter den widerstreitenden Ansichten, die sich bezüglich dieser Frage geltend gemacht haben, in den meisten Fällen die richtige herausfinden.

Laurents Auffassung von der Einwirkung der Destillation auf die Pimarsäure ist danach völlig richtig, indem die Lävopimarsäure und die Säuren, denen die Natursäuren in Cailliots dritter Säure entsprechen, bei der Vakuumdestillation in Kolophonsäuren oder, wie Laurent sie nannte, Pyromarsäure übergehen. Die Schwierigkeit für Laurent, dies zu beweisen, lag natürlich in den unbestimmten Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

Wenn Siewert u. a., die Laurents Angaben bestritten, die Einwirkung der Erhitzung auf die Harzsäuren übersehen haben, so ist Cailliot andererseits bei der Deutung seiner Versuche nach der entgegengesetzten Richtung hin zu weit gegangen. Von Cailliots Säuren kann nämlich außer den oben erwähnten Kolophonsäuren der „dritten Säure" nur die

[1]) A. a. O.

[2]) Möglicherweise können geringere Mengen aus bei der Umkrystallisation lediglich durch die Einwirkung des Alkohols veränderten Natursäuren bestanden haben (vgl. S. 547). [3]) Ber. 18, 3331.

Pyromarsäure als infolge der Einwirkung der Erhitzung auf die Säuren in der Pimarsäure entstanden angesehen werden, und was vor allem diese Auffassung stützt, sind Cailliots Angaben über die für die Säure gewöhnlichste Krystallform, die die für die Kolophonsäuren charakteristische ist. Die Lävopimarsäure kann jedoch nicht die Primärsäure dieser der Pyromarsäure entsprechenden Kolophonsäuren gewesen sein, da diese Säure zu ihrer Umwandlung eine weit stärkere Erhitzung erfordert, als es hier der Fall gewesen ist. Wahrscheinlich sind sie aus denselben empfindlichen Säuren, die in Cailliots dritter Säure vorkommen, hervorgegangen.[1])

Vesterberg[2]), der auch aus Bordeauxkolophonium Dextropimarsäure sowie Abietinsäure dargestellt hat, betrachtet diese letztere als identisch mit der im Galipot vorhandenen dritten Säure Cailliots. Daß in Cailliots dritter Säure Kolophonsäuren vorkommen, ist wahrscheinlich, im Galipot aber können sie sich nicht finden, da sie keine Naturprodukte sind. Im Kolophonium dagegen ist ihre Gegenwart ganz natürlich, aber als ein Umwandlungsprodukt der Natursäuren in der dritten Säure Cailliots und der Lävopimarsäure.

Stockholm, Technische Hochschule, im November 1911.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Über neue synthetische Glucoside;

von

F. Mauthner.

Aus verschiedenen Pflanzenstoffen hat man wiederholt Verbindungen isoliert, die in ihrer Konstitution als Glucoside von aromatischen Oxyketonen erkannt wurden. So ist von F. Tiemann und G. de Laire[3]) in den Wurzelknollen von Iris florentina ein Glucosid, das Iridin, aufgefunden worden. Auf Grund ihrer Abbauversuche stellten die obigen Forscher die Konstitutionsformel dieses Naturproduktes als eines Oxyketonglucosides auf. Vor einigen Jahren gelang es mir[4]), die Synthese des wichtigsten Abbauproduktes dieses Glucosides durchzuführen und so die Richtigkeit der von Tiemann und de Laire aufgestellten Konstitutionsformel der Methyliridinsäure durch die Synthese zu beweisen. Desgleichen ist von G. Péron[5])

[1]) Die Säure dagegen, die Cailliot bei der Behandlung mit Natronlauge erhielt und die er Pyromarsäure nannte, scheint aus Lävopimarsäure bestanden zu haben (vgl. S. 540).

[2]) A. a. O.

[3]) Ber. 26, 2018 (1893).

[4]) Ber. 41, 3662 (1908); Ann. Chem. 370, 368 (1909).

[5]) Journ. Pharm. Chim. [7] 3, 238; Ref. CBl. I, 1911, S. 1144.

nachgewiesen worden, daß das Paeonol in Paeonia arborea und Paeonia officinalis in Form eines Glucosides vorkommt. Das Paeonol selbst ist schon früher von Nagai[1]) als 4-Monomethyläther des Resacetophenons erkannt worden und synthetisch[2]) durch partielle Alkylierung des Resacetophenons erhalten worden.

Dieses natürlichen Vorkommen der Glucoside der Oxyketone veranlaßte mich, mit der Synthese von Oxyketonglucosiden mich zu beschäftigen. Synthetische Versuche in dieser Richtung sind in der Art bisher von Tiemann ausgeführt worden, indem er Glucoside von Oxyaldehyden mit Aceton in alkalischer Lösung zu Ketonglucosiden kondensierte. In dieser Weise gewann er durch Kondensation des Glucovanillins mit Aceton[3]) das Gluco-Ferulasäure-Methylketon, welches durch Emulsin in Glucose und Ferulasäure-Methylketon zerfällt. Ich schlug zur Synthese der Glucoside von Oxyketonen den direkten Weg ein, indem ich das früher für die Synthese der Glucoside der Phenolcarbonsäuren[4]) benützte Verfahren auf die Oxyketone anwandte. So konnte die Synthese des Glucosides des Paraoxyacetophenons bewerkstelligt werden, indem das Paraoxyacetophenon mit β-Acetobromglucose kondensiert wurde. Die Kondensation erfolgte durch längeres Schütteln der alkalischen Lösung des Paraoxyacetophenons mit einer ätherischen Lösung der β-Acetobromglucose. Zur Darstellung des freien Glucosides des Paraoxyacetophenons wurde dieses Tetraacetylderivat mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Barythydrat geschüttelt. Dieses Verfahren hat sich für die Synthese von Oxyketonglucosiden sehr zweckmäßig erwiesen, und es wird auf diesem Wege möglich sein, eine große Anzahl von Glucosiden von Oxyketonen synthetisch zu gewinnen. Mehrere Synthesen in dieser Richtung sind in Angriff genommen.

In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes habe ich mich auch mit der Synthese von Oxyaldehydglucosiden beschäftigt, da zahlreiche Vertreter derselben sowohl in freiem Zustande, sowie als sekundäre Produkte beim oxydativem Abbau von natürlichen Glucosiden erhalten worden sind. So sind bereits von den drei isomeren Monooxybenzaldehyden zwei Glucosidderivate bekannt. Das Helicin ist das Glucosid des Ortho-Oxybenzaldehyds und wurde synthetisch aus Salicylaldehyd[5]) und Acetochlorglucose von Michael nach seinem Verfahren gewonnen. Das zweite bekannte Isomere, das Salinigrin ist von Jowett[6]) aus der Rinde der Schwarzweide isoliert worden.

---

[1]) Ber. 24, 2847 (1891).
[2]) Y. Tahara, Ber. 24, 2459 (1891). [3]) Ber. 18, 3481 (1885).
[4]) Dies. Journ. [2] 82, 271; das. 83, 556.
[5]) Ber. 14, 2097 (1881). [6]) Ch. Ztg. 24, 352.

Nach seiner Hydrolyse in Glucose und m-Oxybenzaldehyd stellt es den Glucosido-m-Oxybenzaldehyd dar. Jetzt gelang es mir auch, die Synthese des noch unbekannten Glucosido-p-Oxybenzaldehydes zu bewerkstelligen. Als Ausgangskörper diente der Paraoxybenzaldehyd, der in alkalischer Lösung mit β-Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoparaoxybenzaldehyd kondensiert wurde. Durch Verseifung desselben mit Barytlauge entstand der Glucoparaoxybenzaldehyd. Dieses Glucosid wurde in der Natur noch nicht aufgefunden, da aber der Paraoxybenzaldehyd selbst in Pflanzen vorkommt und bei der Isolierung von Oxyderivaten oft der Glucoserest abgespalten wird, so ist nicht unwahrscheinlich, daß auch dieses Glucosid selbst später im Pflanzenreiche aufgefunden werden wird. Da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, so wird bei einem eventuellen Vorkommen in Pflanzenstoffen seine Isolierung leichter gelingen.

Experimenteller Teil.

Tetraacetylglucoparaoxyacetophenon.

Das als Ausgangsmaterial dienende Paraoxyacetophenon, wurde durch mehrere Krystallisationen aus heißem Wasser gereinigt. Die Kondensation des Paraoxyacetophenons erfolgte durch längeres Schütteln mit der ätherischen Lösung von β-Acetobromglucose.

4 g Paraoxyacetophenon wurden in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser aufgelöst und mit 8 g krystallisierter β-Acetobromglucose, in 60 ccm Äther gelöst, 18 Stunden lang an der Maschine in kräftiger Bewegung gehalten. Es schieden sich schon während der Reaktion farblose Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Zur vollständigen Gewinnung derselben wurde die Reaktionsflüssigkeit nach beendigter Reaktion in Eiswasser gestellt, dann die Krystalle vom Wasser und von der ätherischen Flüssigkeit getrennt. Die Krystalle wurden an der Saugpumpe abfiltriert, gut mit sehr verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser öfter ausgewaschen. Die so erhaltenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 172°—173° schmelzen. Ausbeute 1,5 g.

0,1626 g gaben 0,3392 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_{11}$:	Gef.:
C	56,65	56,88 %
H	5,57	5,69 „ .

Das Tetraacetylglucoparaoxyacetophenon ist unlöslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser. In der Kälte wird es von Alkohol schwer aufgenommen, sehr leicht dagegen in der Wärme. In warmem Äther ist das Acetylprodukt schwer löslich.

Glucoparaoxyacetophenon.

Die Verseifung des vorher beschriebenen Tetraacetylglucoparaoxyacetophenons erfolgt glatt durch längeres Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit einer verdünnten Lösung von Barythydrat. Der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure entfernt, die vom Baryumcarbonat abfiltrierte Flüssigkeit wird im Vakuum zur Trockene eingedampft und aus dem Rückstand das Glucosid durch Extraktion mit Alkohol isoliert. 2,5 g ganz reines Tetraacetylglucosid wurden mit 200 ccm 6 prozent. Baryumhydroxydlösung 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine in kräftiger Bewegung gehalten. Während der Reaktion ging das verseifte Glucosid vollständig in Lösung. Nachher wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, das Baryumcarbonat an der Saugpumpe von der Lösung getrennt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann im Vakuum bei 12 mm Druck und einer 45° nicht übersteigender Temperatur bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde nachher im Vakuumexsiccator vollständig getrocknet, dann fein gepulvert und mit absolutem Alkohol mehrere Male extrahiert. Die gesammelten alkoholischen Auszüge wurden im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zur weiteren Reinigung aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,45 g.

0,1705 g gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_7$:	Gef.:
C	56,37	56,27 %
H	6,04	5,96 „ .

Zur optischen Untersuchung wurde eine wäßrige Lösung des Glucosids verwendet. Angewandt = 0,1302 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung = 11,0338. Die Dichte der Lösung war $d^{23} = 1{,}0036$. Im 1 dm-Rohre zeigte die Lösung im D-Licht bei 23° eine Drehung von $\alpha = -1{,}04°$. Hiernach ist: $[\alpha]_D^{23} = -87{,}82°$.

Das Glucoparaoxyacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 195°—196° schmelzen. Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser. In kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in warmem. In Äther ist der Körper fast unlöslich.

Tetraacetylglucoparaoxybenzaldehyd.

Zur Darstellung obiger Verbindung wurde der Paraoxybenzaldehyd in alkalischer Lösung mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose mehrere Stunden lang geschüttelt. Je nach den Temperaturverhältnissen schied sich das Acetylprodukt bei der Reaktion teilweise aus, oder blieb ganz in Lösung und wurde dann aus der ätherischen Lösung isoliert. Die Kondensation wurde folgendermaßen ausgeführt.

4 g Paraoxybenzaldehyd wurden in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit 8 g krystallisierter β-Acetobromglucose in 60 ccm Äther 18 Stunden lang an der Maschine kräftig geschüttelt. Nach beendigter

Reaktion wurde die ätherische Lösung von der Flüssigkeit getrennt und erschöpfend mit ganz verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Beim freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das Acetylprodukt in Krystallen aus. Dieselben wurden aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Tetraacetylglucoparaoxybenzaldehyd bildet farblose Nadeln, die bei 144°—145° schmelzen. Ausbeute 1,1 g.

0,1607 g gaben 0,3285 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_{11}$:	Gef.:
C	55,75	55,74 %
H	5,30	5,44 „ .

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in warmem. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol. Die Substanz ist schwer löslich in Äther in der Kälte, leicht dagegen in der Wärme.

Glucoparaoxybenzaldehyd.

Die Verseifung des vorher beschriebenen Tetraacetylglucosides erfolgt am besten durch längeres Schütteln mit verdünnter Barytlauge wie folgt:

3 g feingepulverter Tetraacetylglucoparaoxybenzaldehyd wurden mit einer Lösung von 12 g Baryumhydroxyd in 200 ccm Wasser 18 Stunden lang an der Schüttelmaschine geschüttelt. Der überschüssige Baryt wurde durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, das ausgeschiedene Baryumcarbonat von der Lösung durch Filtration getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator ganz getrocknet. Die fein pulverisierte Substanz wurde dann mit viel absolutem Alkohol mehrmals extrahiert und die alkoholischen Auszüge im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zur weiteren Reinigung aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,4 g.

0,1054 g gaben 0,2120 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_7$:	Gef.:
C	54,92	54,84 %
H	5,63	5,69 „ .

Die optische Analyse wurde mit der wäßrigen Lösung des Glucosides ausgeführt. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,2316 g, Gewicht der Gesamtlösung = 10,6786 g. Die Dichte dieser Lösung war bei 21° $d^{21} = 1{,}0059$. Im Natriumlichte zeigte die Lösung im 1 dm-Rohre bei 23° eine Drehung von $\alpha = -2{,}06°$. Hiernach ist: $[\alpha]_D^{21} = -94{,}45°$.

Der Glucoparaoxybenzaldehyd bildet farblose Nadeln, die bei 157°—158° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Wasser. In kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in warmem. Die Substanz ist fast unlöslich in Äther. — Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, im April 1912.

Fig. 2.

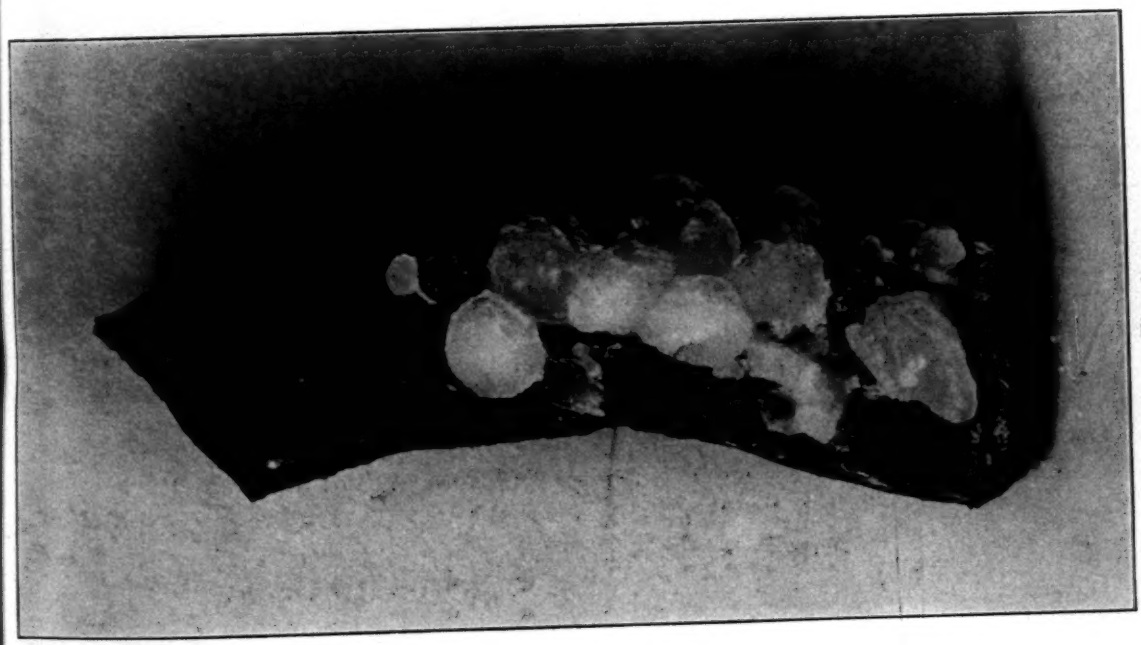


Fig. 1.